

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年1 月16 日 (16.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/005481 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 14/00, H01L 31/04, C09K 3/00  
特願2001-252518 2001 年8 月23 日 (23.08.2001) JP  
特願2001-267019 2001 年9 月4 日 (04.09.2001) JP  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06833 特願2001-308382 2001 年10 月4 日 (04.10.2001) JP  
(22) 国際出願日: 2002 年7 月5 日 (05.07.2002) (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目1 1 番2 号 Tokyo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 征明 (IKEDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-2 6-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所 Tokyo (JP). 紫垣 晃一郎 (SHIGAKI, Koichiro) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-2 6-8 日本  
(30) 優先権データ:  
特願2001-206678 2001 年7 月6 日 (06.07.2001) JP  
特願2001-208719 2001 年7 月10 日 (10.07.2001) JP  
特願2001-247963 2001 年8 月17 日 (17.08.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT SENSITIZED WITH COLORING MATTER

(54) 発明の名称: 色素増感光電変換素子

(57) Abstract: A photoelectric conversion element using a semiconductor fine material such as a semiconductor fine particle sensitized with a coloring matter carried thereon, characterized in that the coloring matter is a methine type coloring matter having a specific partial structure, for example, a methine type coloring matter having a specific carboxyl-substituted heteroring on one side of a methine group and a an aromatic residue substituted with a dialkylamino group or an organic metal complex residue on the other side of the methine group, or a methine type coloring matter having a carboxyl-substituted aromatic ring on one side of a methine group and a heteroaromatic ring having a dialkylamino group or an organic metal complex residue on the other side of the methine group; and a solar cell using the photoelectric conversion element. The photoelectric conversion element exhibits a conversion efficiency comparable or superior to that of a conventionally known photoelectric conversion element sensitized with a methine type coloring matter.

(57) 要約:

本発明は色素を担持させて増感した半導体微粒子等の半導体微細物を用いた光電変換素子および太陽電池において、該色素として特定の部分構造を有するメチン系色素、例えばメチン基の片方にカルボキシル置換の特定な複素環を有し、他方にジアルキルアミノ置換芳香環残基または有機金属錯体残基を有するメチン系色素またはメチン基の片方にカルボキシル置換芳香環を有し、他方にジアルキルアミノ基を有する複素芳香環または有機金属錯体残基を有するメチン系色素を用いることを特徴とする光電変換素子およびそれを用いた太陽電池に関するものであり、従来公知のメチン系色素により増感された光電変換素子および太陽電池と同等またはそれ以上の変換効率を達成する光電変換素子および太陽電池に関する。



WO 03/005481 A1



化薬株式会社 機能化学品開発研究所 Tokyo (JP). 井上 照久 (INOUE, Teruhisa) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区 志茂 3-2 6-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区 日本橋三丁目 1 5 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 色素増感光電変換素子

## 技術分野

本発明は有機色素で増感された半導体微細物、光電変換素子および太陽電池に関し、詳しくは特定の構造を有する色素によって増感された酸化物半導体微細物、およびそれを用いることを特徴とする光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

## 背景技術

石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶またはアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について盛んに高効率化など、開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高く、またその資源的問題から、なかなか市場に広がらないのが現状であり、さらに安いコストで出来る太陽電池の開発が望まれている。一方、色素で増感した半導体微細物を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている。(B.O'Regan and M.Graetzel Nature, 353, 737 (1991), M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J.Am.Chem.Soc., 115, 6382 (1993) e.t.c.) この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子を得られる可能性があり注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率が低いなどまだ実用化には至らない現状にある。

有機色素増感半導体を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、

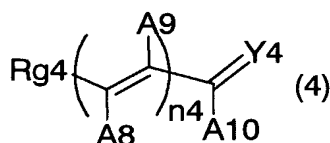
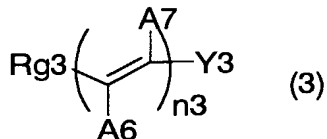
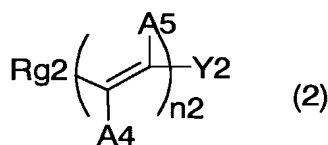
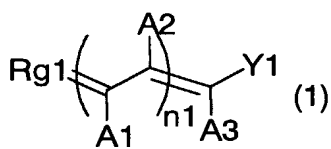
変換効率の高く、安定性に優れ実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

#### 発明の開示

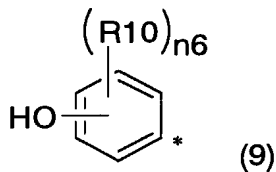
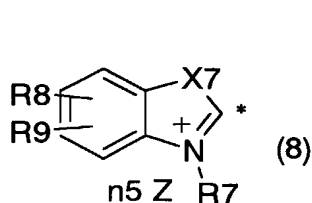
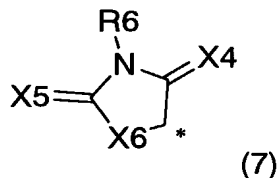
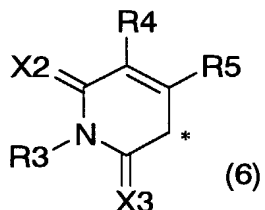
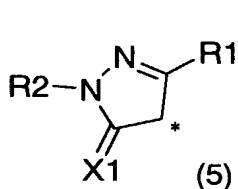
本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意努力した結果、特定の部分構造を有する色素を用いて半導体微細物を増感し、光電変換素子を作成する事により変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

- (1) 一般式(1)～(4)で表されるメチン系の色素により増感された酸化物半導体微細物を用いることを特徴とする光電変換素子、



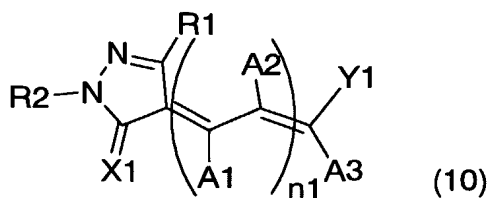
{式中、Rg1は下記(5)～(7)、Rg2は下記(8)、Rg3およびRg4は下記(9)の基で表わされ、各々の\*はメチン基と結合する位置を示す。}



A1～A10はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置

換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また  $n_1 \sim n_4$  が 2 以上で  $A_1 \sim A_{10}$  が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の  $A_1 \sim A_{10}$  は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。 $X_1 \sim X_6$  はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または  $-NR''$  をあらわし、 $X_7$  は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR R'$  基、 $-CR = CR'$  基または  $-NR''$  基をあらわす（式中  $R$ 、 $R'$  および  $R''$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す）。 $Y_1$  および  $Y_2$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、 $Y_3$  はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、 $Y_4$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。 $R_1$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。また式（8）の基においては  $R_7$  が存在せず窒素原子が 4 級化されていなくてもよい。 $R_8$  はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基をあらわす。 $R_9$  は水素原子または置換基を表す。 $R_{10}$  はカルボキシ基またはヒドロキシ基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $n_1$ 、 $n_4$  は 0～4 の整数を示し、 $n_2$ 、 $n_3$  は 1～4 の整数を示し、 $n_5$  は 0、 $1/2$  または 1 の数を示し、 $n_6$  は 1～3 の整数をあらわす。 $Z$  は対イオンをあらわす。}

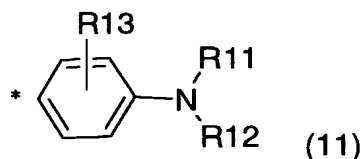
（2）色素が下記式（10）で表されることを特徴とする（1）記載の光電変換素子、



{式中、A 1、A 2 および A 3 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また n 1 が 2 以上で A 1 および A 2 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 1、A 2 および A 3 のうちの 2 者は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。X 1 は酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または—N R ’’—をあらわす。

(式中 R ’’ は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。Y 1 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 1 は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。R 2 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。n 1 は 0 ～ 4 の整数をあらわす。}

(3) 一般式 (10) の置換基 Y 1 が下記一般式 (11) で示されることを特徴とする上記 (2) 記載の光電変換素子、



(式中、R 1 3 は置換基をあらわし、複数個あっても良く、複数個存在するときは同じでも異なってもよく、互いに連結してまたは R 1 1、R 1 2 と置換されて

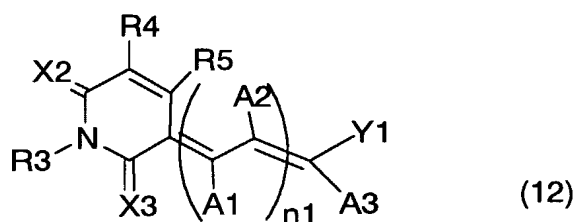
いてもよい環を形成してもよい。R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。＊はメチン基と結合する位置を示す。)

(4) 一般式(10)のR<sub>1</sub>がカルボキシル基であることを特徴とする上記(2)乃至(3)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(5) 一般式(10)のR<sub>2</sub>がカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基を有する芳香族炭化水素残基であることを特徴とする上記(2)乃至(4)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(6) 一般式(10)のn<sub>1</sub>が0～3であることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(7) 色素が下記式(12)で表されることを特徴とする上記(1)記載の光電変換素子、



{式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn<sub>1</sub>が2以上でA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>のうちの2者は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は酸素原子、イオウ原子、セレン原子またはNR''をあらわす。

(式中R''は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。Y<sub>1</sub>は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい

有機金属錯体残基をあらわす。R 3は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。R 4およびR 5は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。n 1は0～4の整数をあらわす。}

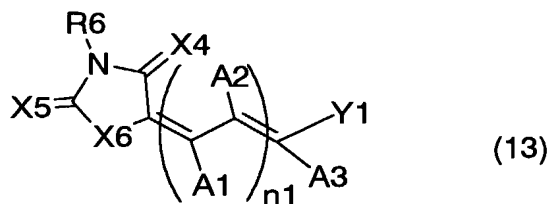
(8) 一般式(12)の置換基Y 1が一般式(11)で示されることを特徴とする上記(7)記載の光電変換素子、

(9) 一般式(12)のR 3がカルボキシル置換の脂肪族炭化水素残基、カルボキシル置換の芳香族炭化水素残基で表されることを特徴とする上記(7)乃至(8)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(10) 一般式(12)のR 4がシアノ基、またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基で表されることを特徴とする上記(7)乃至(9)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(11) 一般式(12)のn 1が0～3で表されることを特徴とする上記(7)乃至(10)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(12) 色素が下記式(13)で表されることを特徴とする上記(1)記載の光電変換素子、



{式中、A 1、A 2およびA 3はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn 1が2以上でA 1およびA 2が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA 1、



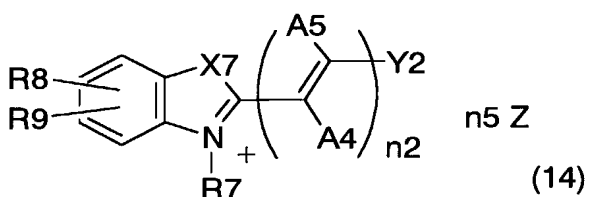
A 2 および A 3 のうちの 2 者は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。  
X 4、X 5 および X 6 は酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または  $\text{NR}''$  をあらわす。(式中  $\text{R}''$  は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。Y 1 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 6 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。n 1 は 0 ~ 4 の整数を示す。}

(1 3) 一般式 (1 3) の置換基 Y 1 が一般式 (1 1) で示されることを特徴とする上記 (1 2) 記載の光電変換素子、

(1 4) 一般式 (1 3) の R 6 がカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素残基またはカルボキシル基を有する芳香族炭化水素残基で表されることを特徴とする上記 (1 2) 乃至 (1 3) のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(1 5) 一般式 (1 3) の n 1 が 0 ~ 3 で表されることを特徴とする上記 (1 2) 乃至 (1 4) のいずれか一項に記載の光電変換素子、

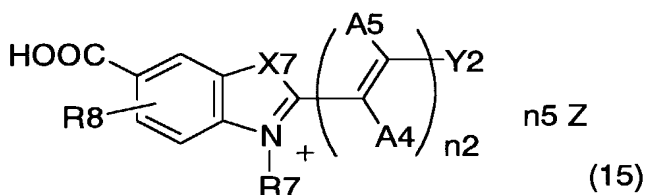
(1 6) 色素が下記式 (1 4) で表されることを特徴とする上記 (1) 記載の光電変換素子、



{式中、A 4 および A 5 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また n 2 が 2 以上で A 4 および A 5 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 4 および A 5 は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。X 7 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-\text{CRR}'-$  基、 $-\text{CR}=\text{CR}'-$  基または  $-\text{NR}''-$  基を

あらわす（式中RおよびR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す）。Y2は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R7は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。またはR7が存在せず窒素原子が4級化されていなくてもよい。R8は水素原子または置換基を表す。R9はカルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。n2は1～4の整数を示す。n5は0、1/2または1の数値を示す。Zは対イオンをあらわす。}

(17) 色素が下記式(15)で表されることを特徴とする上記(1)および(16)に記載の光電変換素子、



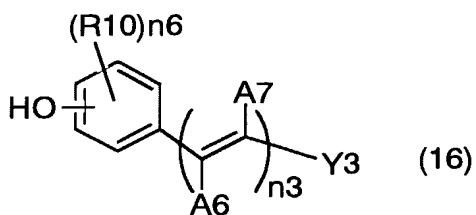
(式中、A4、A5、n2、n5、X7、Y2、ZおよびR7、R8は一般式(14)と同様である。)

(18) 一般式(14)および(15)の置換基Y2が一般式(11)で示されることを特徴とする上記(16)乃至(17)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(19) 一般式(14)および(15)のn2が1～3で表されることを特徴とする上記(16)乃至(18)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

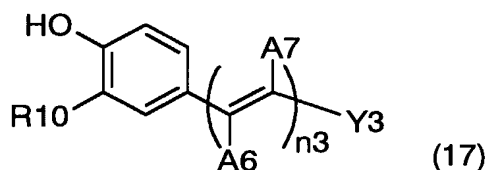
(20) 一般式(14)および(15)の対イオンZがハロゲン原子であることを特徴とする上記(16)乃至(19)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(21) 色素が下記式(16)で表されることを特徴とする上記(1)記載の光電変換素子、



(式中、A 6 および A 7 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また  $n_3$  が 2 以上で A 6 および A 7 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 6 および A 7 は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。Y 3 はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 1 0 はカルボキシル基またはヒドロキシル基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $n_3$  は 1 ~ 4 の整数を示す。)

(2 2) 色素が下記式 (1 7) で表されることを特徴とする上記 (1) および (2 1) 記載の光電変換素子、



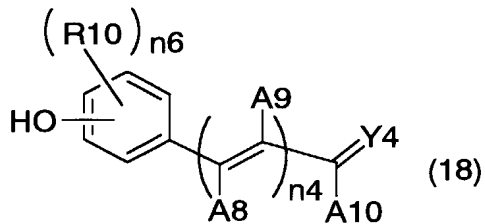
(式中、A 6、A 7、 $n_3$ 、Y 3 および R 1 0 は一般式 (1 6) と同様である。)

(2 3) 一般式 (1 6) および (1 7) の Y 3 が置換基されていてもよい複素環残基であることを特徴とする (2 1) 乃至 (2 2) のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(2 4) 一般式 (1 6) および (1 7) の  $n_3$  が 1 ~ 3 で表されることを特徴と

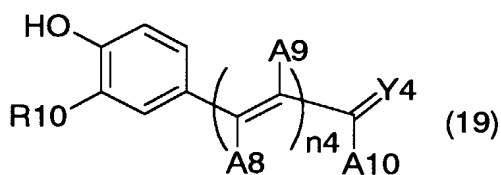
する(21)乃至(23)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(25)色素が下記式(18)で表されることを特徴とする上記(1)記載の光電変換素子、



(式中、 $A8 \sim A10$ はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また $n4$ が2以上で $A8$ および $A9$ が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の $A8 \sim A10$ は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。 $Y4$ は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。 $n4$ は0～4の整数を示す。)

(26)色素が下記式(19)で表されることを特徴とする上記(1)および(25)記載の光電変換素子、



(式中、 $A8$ 、 $A9$ 、 $A10$ 、 $n4$ 、 $Y4$ および $R10$ は一般式(18)と同様である。)

(27)一般式(18)および(19)の $Y4$ が置換基されていてもよい複素環残基であることを特徴とする上記(25)乃至(26)のいずれか一項に記載の

光電変換素子、

(28) 一般式(18)および(19)の $n_4$ が0~2で表されることを特徴とする上記(25)乃至(27)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(29)(i) 上記(1)~(4)で表されるメチン系の色素の少なくとも1種と(ii) 上記一般式(1)~(4)以外の、金属錯体色素および有機色素からなる群から選ばれる色素の少なくとも1種との併用により増感された酸化物半導体微細物を用いることを特徴とする上記(1)乃至(28)のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(30) 酸化物半導体微細物が二酸化チタンを必須成分として含有する上記(1)乃至(29)のいずれか1項に記載の光電変換素子、

(31) 酸化物半導体微細物に包摂化合物の存在下、色素を担持させた上記(1)乃至(30)のいずれか1項に記載の光電変換素子、

(32) 上記(1)乃至(31)記載のいずれか1項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池、

(33) 上記(1)乃至(28)記載の一般式(1)~(19)で表されるメチン系の色素により増感された酸化物半導体微細物、

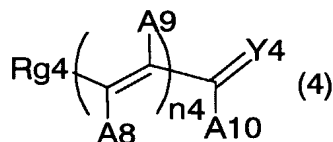
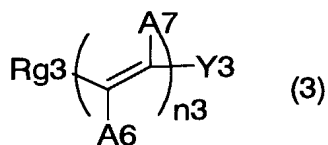
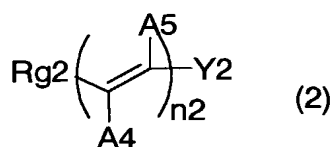
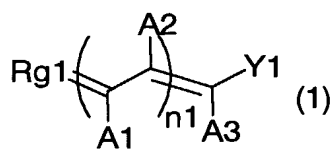
(34) 酸化物半導体微細物の薄膜に色素を担持させて得られる上記(1)乃至(33)のいずれか1項に記載の光電変換素子、

に関する。

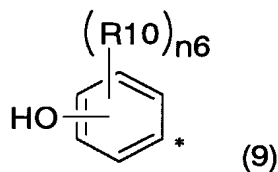
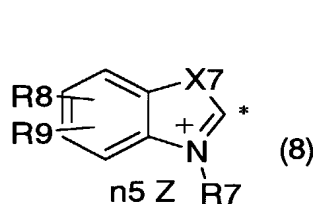
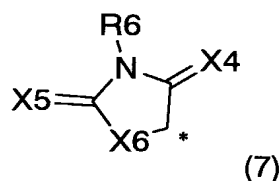
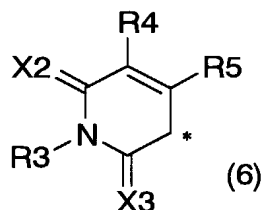
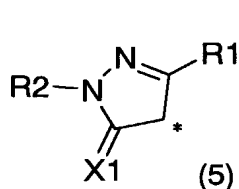
発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。本発明の光電変換素子は特定の部分構造を有する色素によって増感された酸化物半導体、特に酸化物半導体微細物を用いる。本発明に用いられる酸化物半導体微細物は酸化物半導体微粒子やナノウィスカー、ナノチューブ、ナノワイヤーなどのような微細結晶等のように、表面積を大きくして色素を多く吸着できるようにした酸化物半導体微細物であればいずれも使用でき、好ましくは酸化物半導体微粒子と同程度若しくはそれ以上の色素を吸着できるようにしたものが挙げられる。現在最も普通に使用されているものは酸化物半導体微粒子である。本発明に用いられる特定の部分構造を有する色素はメ

チン基をそれぞれ有し、下記一般式(1)～(4)で表されることを特徴とする。



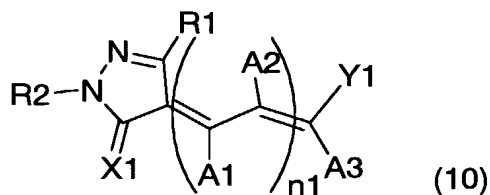
{式中、Rg1は下記(5)～(7)、Rg2は下記(8)、Rg3およびRg4は下記(9)の構造で表わされ、各々の\*はメチン基と結合する位置を示す。}



A1～A10はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn1～n4が2以上でA1～A10が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA1～A10は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。X1～X6はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または—NR''—をあらわし、X7は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、—CRR'—基、—CR=CR'—基または—NR''—基をあらわす(式中R、R'およびR''はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す)。Y1およびY2は置換されていてもよい芳香族炭化水素

残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、Y 3 はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、Y 4 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 1、R 4、R 5 は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。R 2、R 3、R 6 および R 7 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。また式 (8) の基においては R 7 が存在せず窒素原子が 4 級化されていなくてもよい。R 8 はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基をあらわす。R 9 は水素原子または置換基を表す。R 10 はカルボキシ基またはヒドロキシ基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。n 1、n 4 は 0～4 の整数を示し、n 2、n 3 は 1～4 の整数を示し、n 5 は 0、1/2 または 1 の数を示し、n 6 は 1～3 の整数をあらわす。Z は対イオンをあらわす。}

この中で色素が一般式 (1) でその R g 1 が一般式 (5) で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式 (10) で表される。



一般式 (10) において A 1、A 2 および A 3 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また n 1 が 2 以上で A 1 および A 2 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい前記の基を示す。

上記脂肪族炭化水素残基としては飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状の脂肪族炭化水素から水素原子1つを除いた残基が挙げられ、炭素数は特に制限は無いが、通常1から36のものが挙げられ、好ましくは炭素数1から20程度の直鎖アルキルが挙げられる。最も普通には炭素数1ないし6程度の直鎖アルキル基である。環状のものとして例えば炭素数3乃至8のシクロアルキル基などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素残基は芳香族炭化水素から水素原子を1つ除いた基を意味し、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン等の芳香族炭化水素から水素原子1つを除いた基が挙げられる。

上記複素環残基は複素環化合物から水素原子を1つ除いた基を意味し、例えばピリジン、ピラジン、ピペリジン、モルホリン、インドリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン等の複素環化合物から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

置換されてもよいアミノ基としては非置換のアミノ基、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジベンジルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ基、モノまたはジナフチルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のような置換基を有してもよいモノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族置換アミノ基などが挙げられる（アルキル基、アリール基上の置換基としては特に制限は無いがフェニル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基などが挙げられる）。

アルコキシル基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコキシル基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数1乃至10のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

アシル基としては例えば炭素数1乃至10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1乃至4のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。



上記脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基としては特に制限はないが、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、エステル化されたリン酸基（以下リン酸エステル基という）、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等の置換カルボニル基等が挙げられる。

上記置換されてもよいアルキル基としては通常置換されていてもよい直鎖、分岐及び環状の炭素数 1 から 36 程度のものが挙げられ、好ましくは炭素数 1 から 20 程度のアルキル基が挙げられる。最も普通には炭素数 1 ないし 6 程度のアルキル基である。該アルキル基は更に上記アルキル基を除く置換基で置換されていてもよい。

アリール基としては、前記芳香族炭化水素残基の項で挙げられる芳香環から水素原子をとった基等が挙げられる。アリール基は更に上記の基などで置換されていてもよい。

ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。

リン酸エステル基としてはリン酸（C 1 - C 4）アルキルエステル基などが挙げられる。

非置換若しくは置換メルカプト基としてはメルカプト基、アルキルメルカプト基などが挙げられる。

非置換若しくは置換アミノ基としてはアミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジ芳香族アミノ基などが挙げられ、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基、モノまたはジフェニルアミノ基、またはベンジルアミノ基等が挙げられる。

置換若しくは非置換のアミド基としてはアミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基等が挙げられる。本明細書でアミド基と言った場合、スルホンアミド基、カルボンアミド基のいずれでもよいが、通常カルボンアミド基を意味する。

アルコキシル基としては、例えば炭素数 1 乃至 10 のアルコキシル基などが挙

げられる。

アルコキシアルキル基としては、例えば (C 1 - C 1 0) アルコキシ (C 1 - C 1 0) アルキル基などが挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数 1 乃至 1 0 のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

アシル基としては例えば炭素数 1 乃至 1 0 のアルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数 1 乃至 4 のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

またカルボキシル基、スルホ基およびリン酸基等の酸性基およびヒドロキシル基は塩を形成してもよく、塩として例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属などとの塩または有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの 4 級アンモニウム塩のような塩を挙げることが出来る。

以上に詳しく説明した用語は今後本明細書においてしばしば使用されるが特に断りの無い限り、上記説明と同じ意味で使用されるものとする。

また A 1、A 2 および A 3 として好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフェニル基で置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基などが挙げられ、より好ましくは水素原子または置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 アルキル基アルキル基である。

また A 1、A 2 および A 3 はこのうち任意の 2 者が結合して置換されていてもよい環を形成してもよい。特に n が 2 以上で、A 1 若しくは A 2 または両者がそれぞれ複数存在する場合には任意の A 1 および任意の A 2 が結合して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基としては前記脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基として述べた置換基を挙げることができる。形成する環としては不飽和炭化水素環または複素環が挙げられる。不飽和炭化水素環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、シクロブテン環、

シクロヘキセン環、シクロペンテン環、シクロヘキサジエン環、シクロペンタジエン環等が挙げられ、複素環としてはピリジン環、ピラジン環、インドリン環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピラジン環、キノリン環、カルバゾール環、ベンゾピラン環等が挙げられる。またこれらのうちの好ましいものは通常形成される環が5～6員環の場合である。該5～6員環は酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の異項原子を1つ含んでもよい。また、ベンゾチアゾールのような縮合環であってもよい。具体的にはシクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ピラン環などが挙げられる。また、置換基としてカルボニル基、チオカルボニル基等を有することが出来、その場合には環状ケトン又は環状チオケトンなどを形成してもよい。

X 1 は酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または  $-NR''-$  をあらわす。(式中R'' は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基および置換されていてもよい複素環残基としては、前記A 1～A 3の項で記載した基と同じものが挙げられる。好ましくは酸素原子、イオウ原子が挙げられ、更に好ましくは酸素原子が挙げられる。

Y 1 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。置換されていてもよい芳香族炭化水素残基としては、前記A 1～A 3の項で記載した基と同じものが挙げられる。有機金属錯体残基としては、有機金属錯体から水素原子1つを除いた基を挙げることができ、これらの有機金属錯体化合物としてはフェロセン、ルテノセン、チタノセン、ジルコノセン、ポルフィリン、フタロシアニン、ビビリジル錯体などが挙げられる。この有機金属錯体が有してもよい置換基としては特に制限は無い。通常A 1～A 3の項で記載した脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基と同様でよい。

Y 1 における好ましい環としてはベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、フェロセンなどの環が挙げられる。さらに好ま

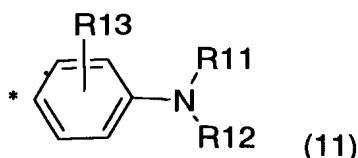
しくはベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。最も好ましくはベンゼン環が挙げられる。

また、Y 1 が有してもよい置換基として A 1 ～ A 3 の項で記載した脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基と同じものが挙げられる。好ましくは置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシル基、アシル基、アミド基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子が挙げられる。さらに好ましくは置換されていてもよいアミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシル基が挙げられる。ここで置換されていてもよいアミノ基としては好ましくはモノ又はジアルキル置換アミノ基、モノアルキルモノアリール置換アミノ基、モノ又はジアリール置換アミノ基、モノ又はジアルキレン置換アミノ基等が挙げられる。ジアルキル置換アミノ基、ジアリール置換アミノ基が好ましい。置換されていてもよいアルキル基の置換基として好ましいものはアリール基、ハロゲン原子、アルコキシル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられる。置換されていてもよいアルコキシル基としては非置換アルコキシル基、アルコキシ置換アルコキシル基、ハロゲノ置換アルコキシル基、アリール置換アルコキシル基などが挙げられる。

なお、ここにおけるアルキル基、アルコキシル基としては前記 A 1 ～ A 3 の項で記載したと同じがものが挙げられる。

その他、Y 1 が有してもよい置換基としては置換されていてもよい芳香族アゾ基、好ましくはモノまたはジ C 1 ～ C 4 アルキルアミノ置換フェニルアゾ基が挙げられる。

さらに Y 1 の好ましい例として一般式 ( 1 1 ) の構造が挙げられる。



R 1 3 は置換基をあらわし、複数個あっても良く、複数個存在するときは同じでも異なってもよく、互いに連結してまたは R 1 1 , R 1 2 と結合して置換されて

いてもよい環を形成していてもよい。好ましい置換基としては前述の Y 1 が有してもよい置換基の項で述べたものと同様なものが挙げられる。好ましくはアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基等が挙げられる。この置換基は複数個あっても良く、複数個存在するときは同じでも異なってもよく、以下に述べるように互いに連結してまたは R 1 1, R 1 2 と置換されていてもよい環を形成していてもよい。

また R 1 1、R 1 2 はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基を表す。この置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基としては前記 A 1 ~ A 3 の項で説明した内容と同様でよい。好ましくは、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基であり、このとき有してもよい置換基としては上記 Y 1 が有してもよい置換基の項で述べたものと同様でよい。好ましくはアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルキル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基等が挙げられる。この置換基は複数個あっても良く、複数個存在するときは同じでも異なってもよい。

なお、ここにおけるアルキル基、アルコキシル基としては前記 A 1 ~ A 3 の項で記載したと同じがものが挙げられる。

R 1 1 と R 1 2 は互いに連結して置換されていてもよい環を形成しても良く、R 1 1 および R 1 2 がそれぞれ独立に R 1 3 と結合しジュロリジン環、テトラメチルジュロリジン環、キノリン環およびカルバゾール環などの環を形成することも出来る。

R 1 1 または R 1 2 のより好ましい基としては非置換の炭素数 1 ~ C 8, より好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または置換基としてシアノ基、ヒドロキシ

ル基、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数 1～4 のアルキル置換フェニル基、炭素数 1～4 のアルコキシル基、炭素数 1～4 のアシル基およびフェノキシ基からなる群から選ばれる基を有する該アルキル基が挙げられる。

R 1 は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。この置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基としては前記 A 1～A 3 の項で説明したと同じものが挙げられる。R 1 として好ましい基としてはシアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、より好ましくは C 1～C 4 アルキル基、またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基である。さらに好ましくはカルボキシル基、C 1～C 4 アルコキシカルボニル基、N-C 1～C 4 アルキル置換を有してもよいカルボキシアミド基、C 1～C 6 アシル基、シアノ基が挙げられ。最も好ましくはカルボキシル基が挙げられる。

R 2 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。これらの基としては前記 A 1～A 3 の項で説明したと同じものが挙げられる。これらの基における好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基または置換もしくは非置換アミド基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有する基が挙げられる。さらに好ましい置換基としてシアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、C 1～C 4 アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

好ましい R 2 としては非置換フェニル基、置換基として C 1～C 4 アルキル基、スルホ基、ハロゲン原子からなる群から選択される基を 1～3 個有するフェニル基、非置換 C 1～C 4 アルキル基、置換基として、カルボキシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基からなる群から選ばれる基を有する C 1～C 4 アルキル基、

酸素原子または硫黄原子を 1 ～ 2 個含んでもよい 5 員環脂肪族炭化水素残基等が挙げられる。

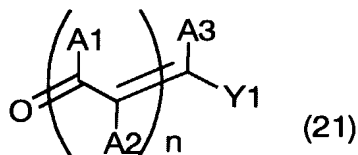
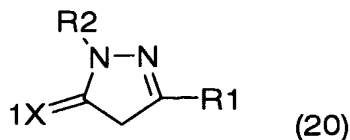
いずれにせよ、R 1 および R 2 または X 1 のうち少なくとも一つがカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有することが酸化物半導体との吸着結合にとって、好ましい。

n 1 は 0 ～ 4 の整数をあらわす。好ましくは n 1 が 0 ～ 3 の整数で、更に好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

一般式 (10) で表される化合物において、上記各基の好ましいものを組み合わせた化合物が好ましく、R 1 がカルボキシル基、R 2 が非置換フェニル基、X 1 が酸素原子、A 1 ～ A 3 が水素原子、n 1 が 0 ～ 2、Y 1 が一般式 (11) で表される基である化合物がより好ましい。また、一般式 (11) において R 1 1 および R 1 2 が C 1 ～ C 4 のアルキル基で、R 1 3 が水素原子の場合更に好ましい。

一般式 (10) で示される化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず、いずれも光増感用色素として良好に使用しうるものである。

一般式 (10) の化合物は一般式 (20) で示されるピラゾロン誘導体と、式 (21) で示されるカルボニル誘導体を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列挙する。化合物（１０）のＡ１，Ａ２およびＡ３が水素でＹ１が４－アミノベンゼンの誘導体である一般式（２２）の化合物の具体例を表１にあらわす。また４－スルホベンゼン基を４－ＳＢ、フェニル基をＰｈ、ナフタレン基をＮｐと略する。表２以下においても特に断らない限り同じである。

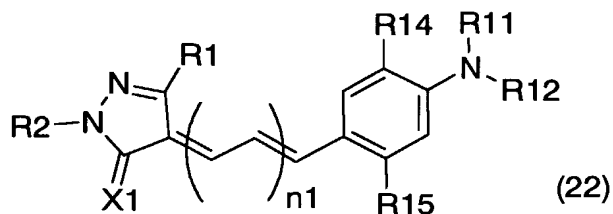


表 1

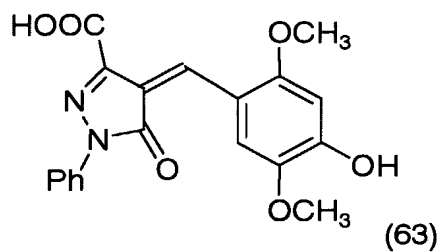
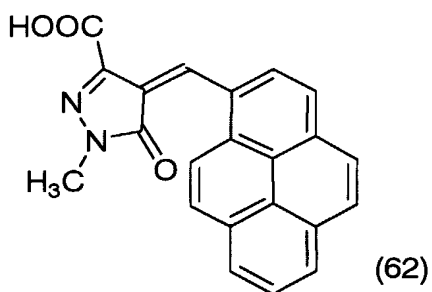
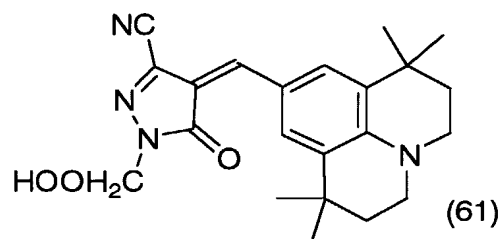
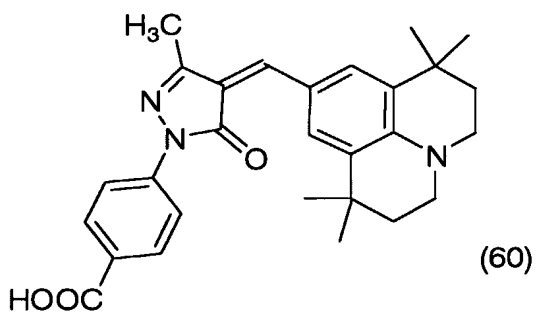
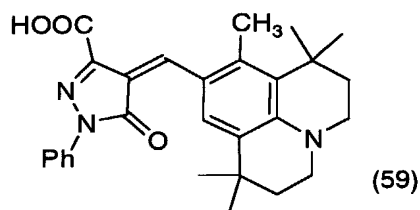
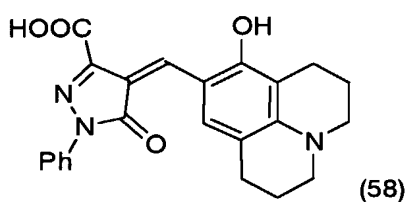
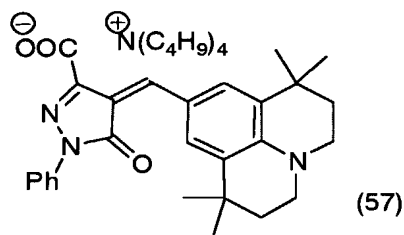
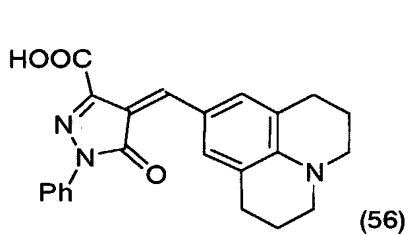
化合物	n1	X1	R1	R2	R11	R12	R14	R15	
1	0	O	COOH	Ph	CH3	CH3	H	H	
2	0	O	COOH	Ph	C2H5	C2H5	H	H	
3	0	OCOON(CH3)4			Ph	Ph	Ph	H	H
4	0	OCOON(C4H9)4			CH3	CH3	CH3	H	H
5	0	O	COOH	CF3	Ph	CH3	H	H	
6	0	OCOONHCOCH3			CH3	4-CH3Oph	CH3	H	H
7	0	O	COOH	Ph	CH3	CH3	NHCOCH3	OCH3	
8	0	O	COONa	H	CH3	CH3	OH	H	
9	0	O	COOH	Np	C2H5	C2H5	Cl	H	
10	0	O	COOH	CH3	CH3	CH3	CH3	H	
11	0	O	COOH	Ph	H	CH3	H	H	
12	0	O	COOH	Ph	C2H4OCOCH3C2H4CNOC2H5			CH3	
13	0	O	COOH	Ph	CH2Ph	C2H4Ph	H	H	
14	0	O	COONa	4-tolyl	C2H4OH	C2H4OH	H	H	
15	0	O	COOH	Ph	C18H37	CH3	H	H	
16	0	O	COOH	CH3	C5H11	C5H11	H	H	
17	0	O	CH3	Ph	C2H5	C2H5	H	H	
18	0	O	CN	CH2COOH	C2H5	C2H5	H	H	

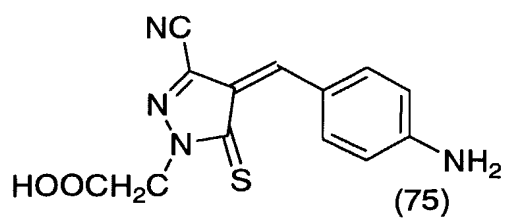
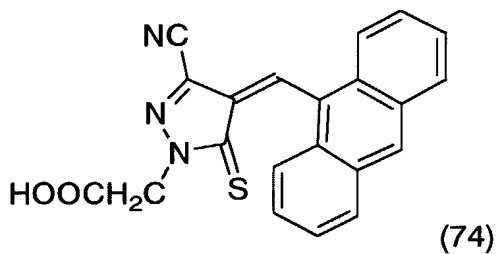
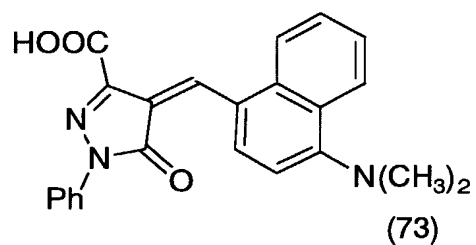
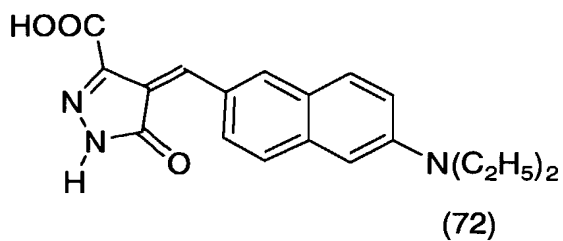
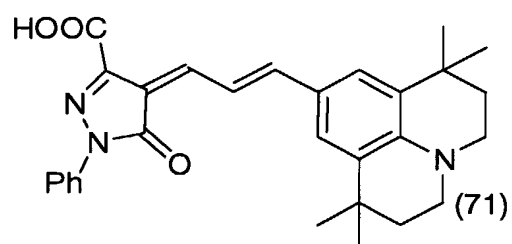
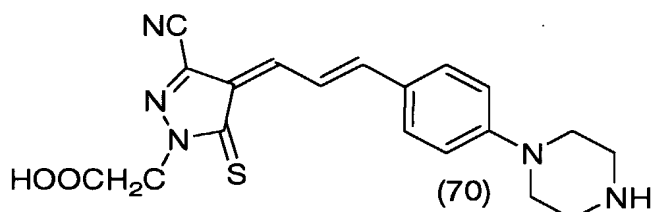
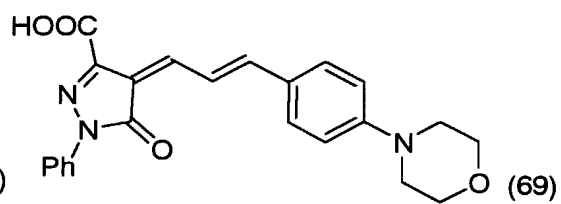
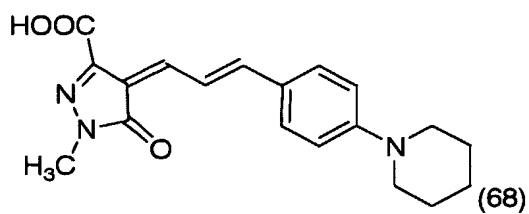
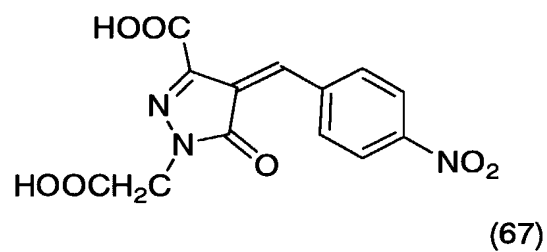
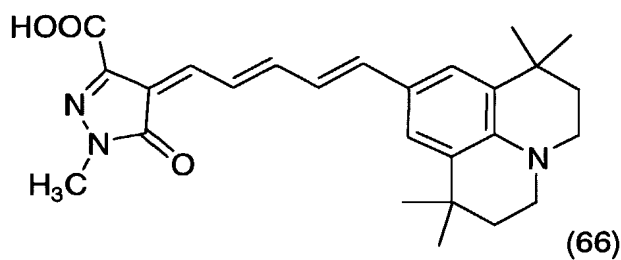
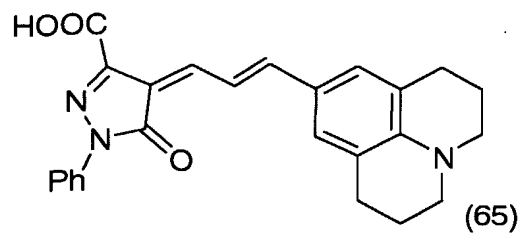
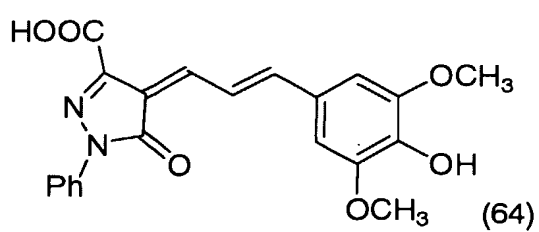


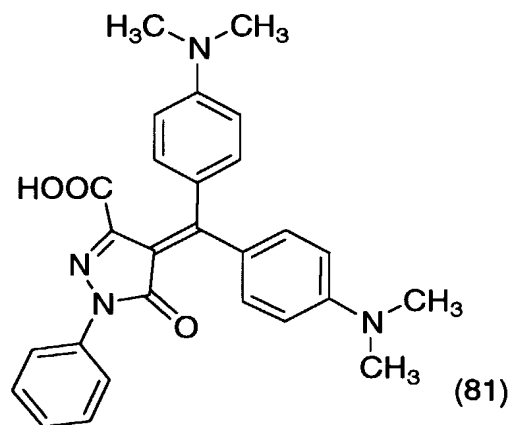
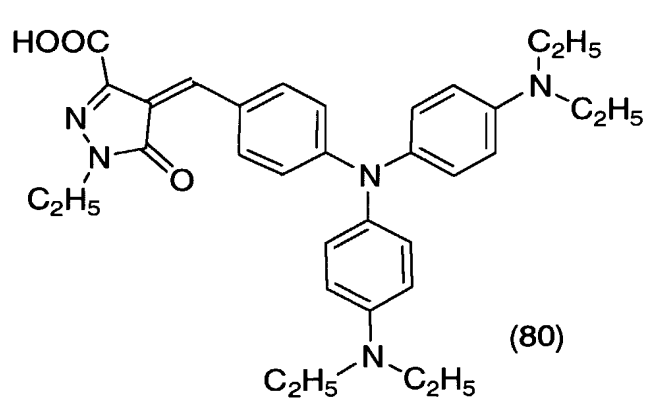
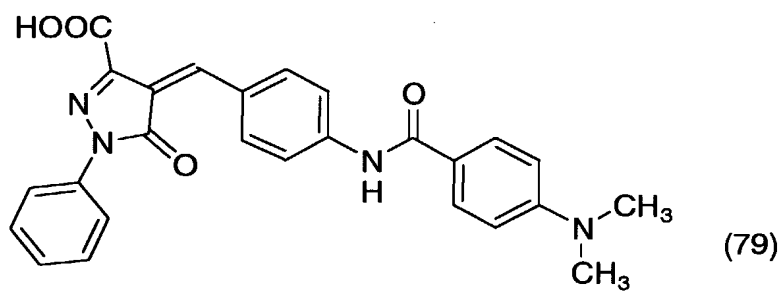
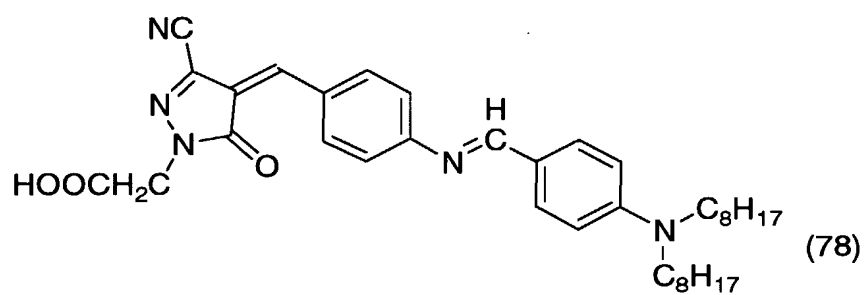
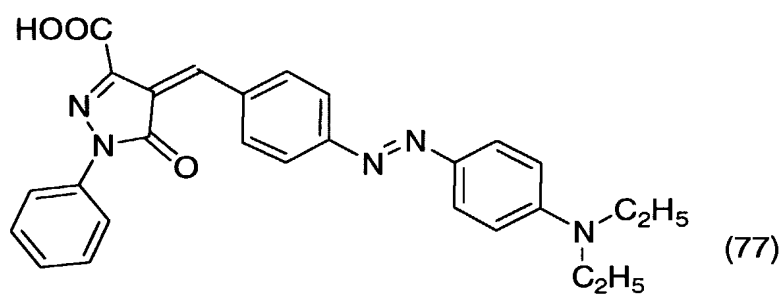
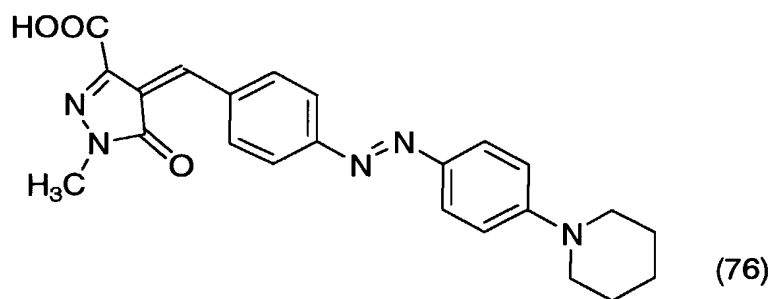
19	0	O	CH3	CH2COOH	C4H9	C4H9	H	H
20	0	O	CH3	4-SB	C5H11	C5H11	H	H
21	0	O	C3H7	C2H4COOH	C2H5	C2H5	H	H
22	0	O	CH3	H	CH3	CH3	H	H
23	0	O	CH3	2-ClPh	C8H17	C8H17	H	H
24	0	O	CH3	CH3	CH3	CH3	H	H
25	0	O	COOC2H5	Ph	CH3	CH3	H	H
26	0	O	COONH2	thiophene	CH3	C8H17	H	H
27	0	O	COONHCH3	CH3	CH3	CH3	H	H
28	O	NH	CH3	Ph	CH3	CH3	H	H
29	0	NH	COOH	Ph	C2H5	C2H5	H	H
30	O	NH	CH3	CH2COOH	CH2Cl	CH2Cl	H	H
31	0	NCH3	COOH	Ph	CH3	CH3	H	H
32	0	S	COOH	Ph	C2H5	C2H5	OCH3	H
33	0	Se	COCH3	CH3	CH3	CH3	H	H
34	0	NH	CN	H	C2H4OH	C2H4OH	H	OH
35	1	O	COOH	Ph	CH3	CH3	H	H
36	1	O	COOH	Ph	Ph	Ph	H	H
37	1	O	COOH	CH3	Ph	Ph	H	H
38	1	O	CH3	CH2COOH	CH3	CH3	H	H
39	1	NH	CN	H	CH3	CH3	H	H
40	1	S	COOH	Ph	CH3	CH3	H	H
41	1	O	COOCH3	4-SB	Ph	Ph	H	CH3
42	2	O	COONa	Ph	C2H5	C2H5	H	H
43	2	O	CH3	CH3	Ph	Ph	H	H
44	2	O	COOH	C2H4COOH	Ph	Ph	H	H
45	2	O	COOH	CH2OH	CH3	CH3	H	H
46	2	NH	COOH	H	CH3	CH3	H	H
47	3		OCOON(CH3)4	CH2Cl	CH2Cl	CH2Cl	H	H

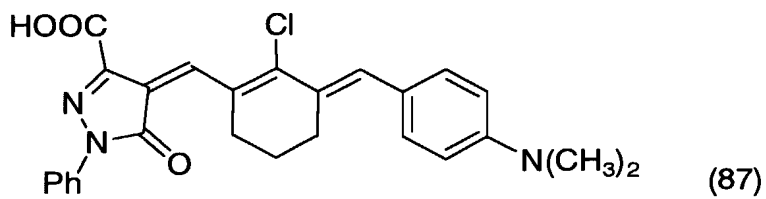
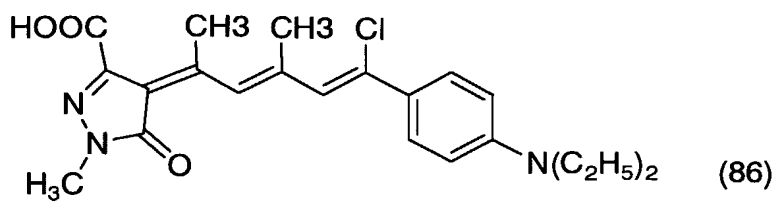
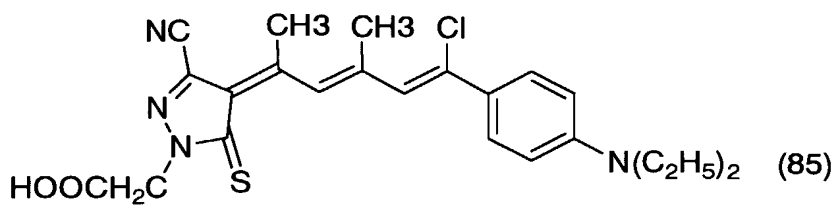
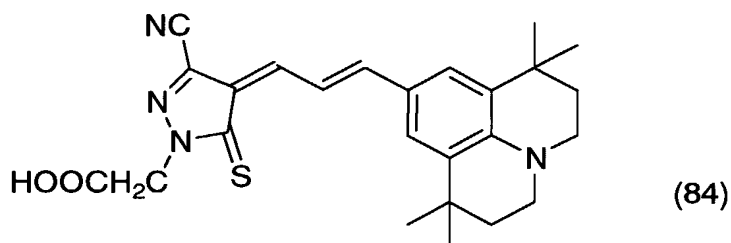
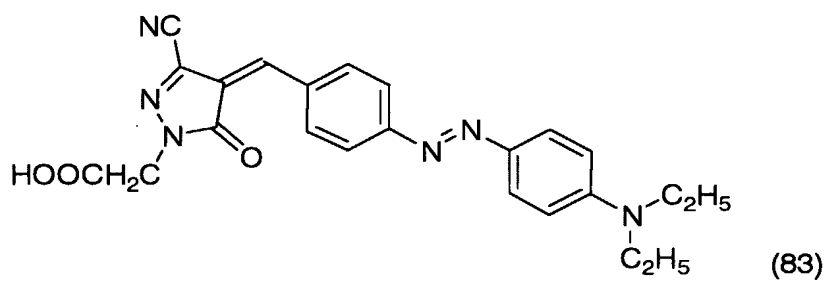
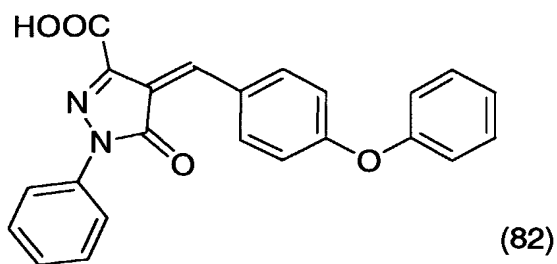
48	3	O	COOH	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
49	3	NH	CH <sub>3</sub>	4-SB	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
50	3	O	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
51	4	O	COOH	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
52	4	O	COOH	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
53	4	NH	COOH	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
54	4	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	4-tolyl	4-tolyl	H	H
55	4	O	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> COOH	H	H

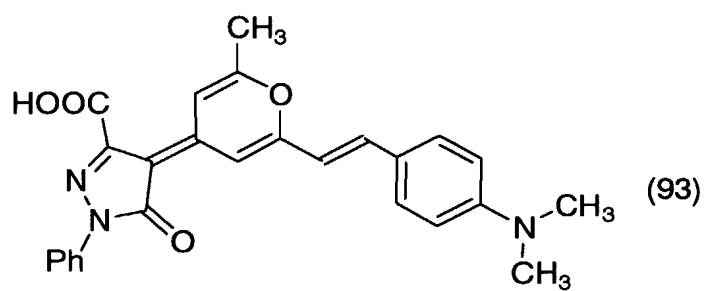
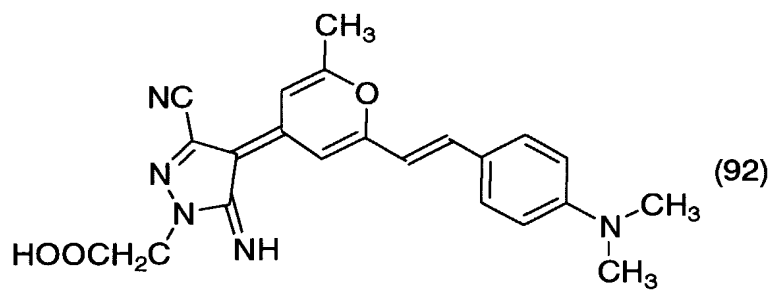
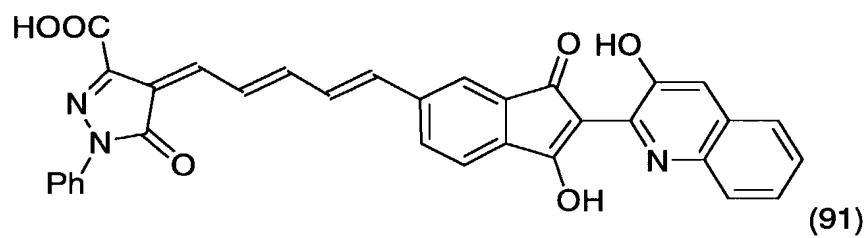
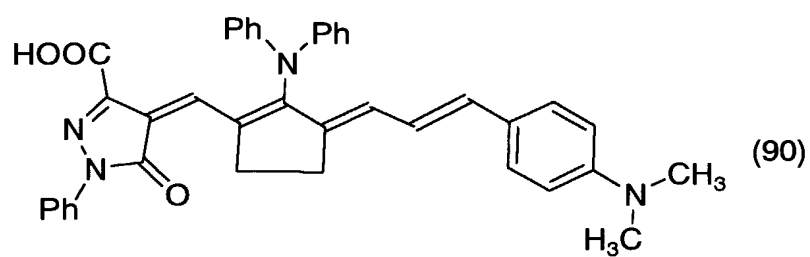
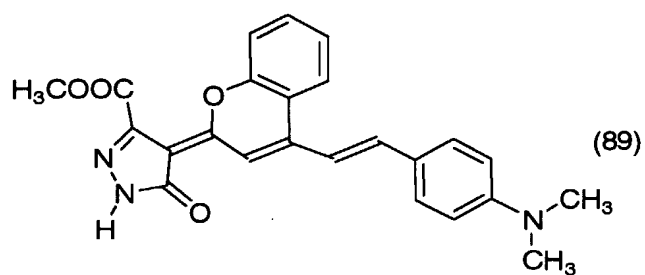
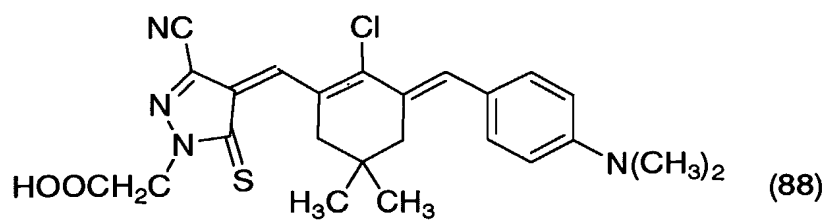
その他の例を以下にあらわす。

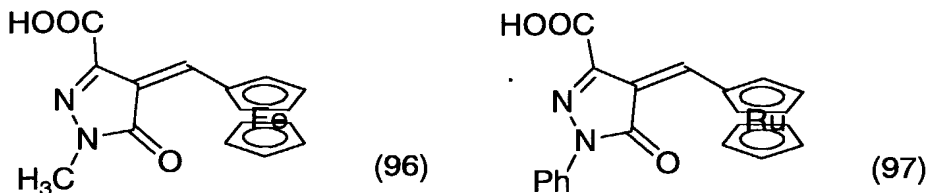
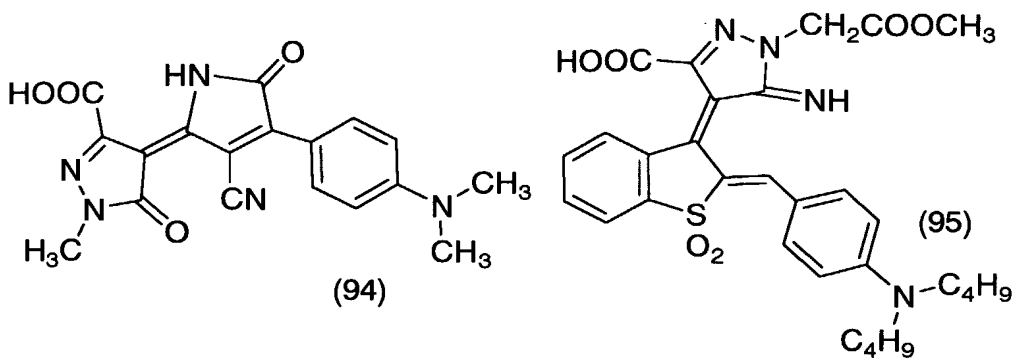




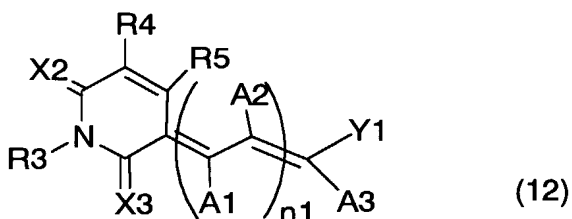








一般式（１）でその  $R_{g1}$  が一般式（６）で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式（１２）で表される。



一般式（１２）において  $A_1$ 、 $A_2$  および  $A_3$  はそれぞれ前記した一般式（１０）における場合と同じである。

好ましいものについて一部念のため下記するが、好ましいものについても一般式（１０）の場合と同じである。

好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基などが挙げられ、より好ましくは水素原子または置換されていてもよいアルキル基である。

また  $A_1$ 、 $A_2$  および  $A_3$  はこのうち任意の２者を用いて置換されてもよい環を形成してもよい。特に  $n$  が２以上で、 $A_1$  と  $A_2$  がそれぞれ複数存在する場合には任意の  $A_1$  および任意の  $A_2$  を利用して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基も一般式（１０）の場合と同様である。

$X_2$  および  $X_3$  は酸素原子、イオウ原子、セレン原子または  $-NR''-$

をあらわす。(式中R'は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基および置換されていてもよい複素環残基としては、一般式(10)で示したX1と同様でよい。好ましくは酸素原子、イオウ原子が挙げられ、更に好ましくは酸素原子が挙げられる。

Y1は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、これらは一般式(10)におけるY1と同じである。なお、好ましい場合の1部を念のため下記に繰り返すが、その他の部分は一般式(10)の場合と同じである。

Y1として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、フェロセンなどの環から水素原子を1つとった基が挙げられる。さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環から水素原子を1つとった基が挙げられ、フェニル基が最も好ましい。またY1の好ましい例として一般式(11)の構造が挙げられ、この内容も前述した一般式(10)の場合と同じである。

R3は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基としては、前記A1～A3の項で説明したと同じものが挙げられる。また置換基についても好ましいものを含め、前記A1～A3の項で説明したと同じものが挙げられる。念のため好ましい置換基について下記するが、下記した以外は前記A1～A3の項で説明したと同じものが挙げられる。

好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基または置換もしくは非置換アミド基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有する基が挙げられる。さらに好ましい置換基としてシアノ基、



ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。R 3として好ましくは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基が挙げられ、さらに無置換またはカルボニル基置換のアルキル基、無置換またはカルボニル置換のフェニル基が好ましい。もっとも好ましくはカルボキシ基を有する炭素数 1 から 3 のアルキル基が挙げられる。

R 4 および R 5 は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。この置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基としては前記 A 1 ～ A 3 の項で説明した内容と同様でよい。R 4 として好ましいものはシアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基である。さらに好ましくはカルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボンアミド基、アシル基、シアノ基が挙げられる。最も好ましくはカルボキシ基およびシアノ基である。R 5 としては置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基が好ましい。

いずれにせよ、R 3、R 4 および R 5 のうちで少なくとも一つのカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有することが、酸化物半導体との吸着結合にとって好ましい。

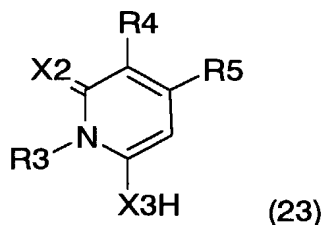
n 1 は 0 ～ 4 の整数をあらわす。好ましくは n 1 が 0 ～ 3 の整数で、更に好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

一般式 ( 1 2 ) で示される好ましい化合物としては上記各基の好ましい基を組み合わせた化合物が挙げられる。

一般式 ( 1 2 ) で示される化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず、いずれも光増感用色素として良好に使用しうるものである。

一般式 ( 1 2 ) の化合物は一般式 ( 2 3 ) で示されるピリドン誘導体と、式 ( 2 1 ) で示されるカルボニル誘導体を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリ

ジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列挙する。化合物(12)のA1、A2およびA3が水素でY1が4-アミノベンゼンの誘導体である一般式(24)の化合物の具体例を表2に示す。表中Meはメチル基を示す。

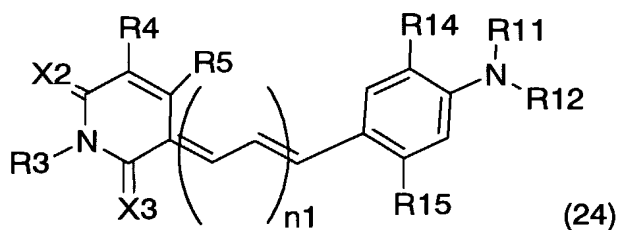


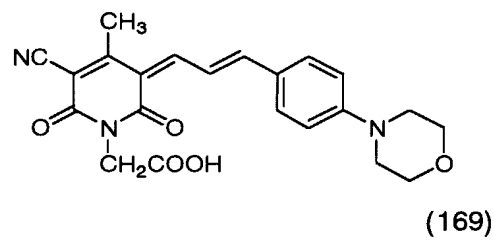
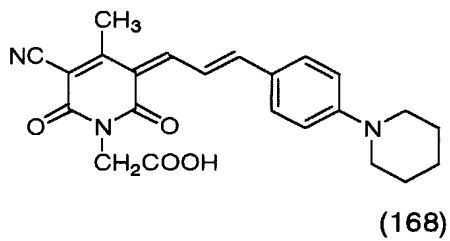
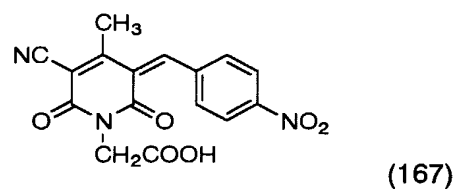
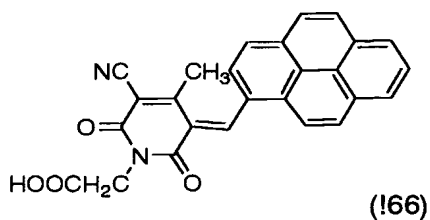
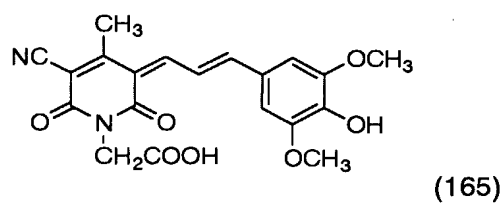
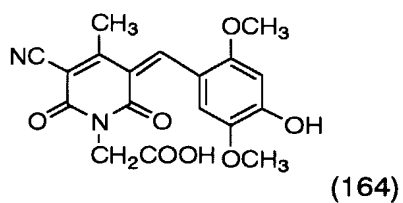
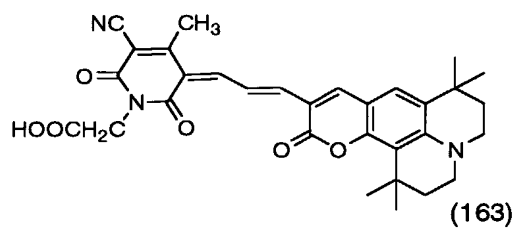
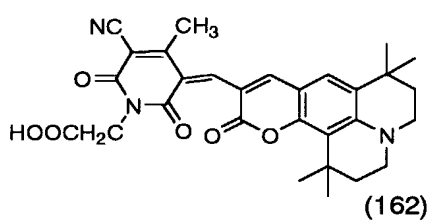
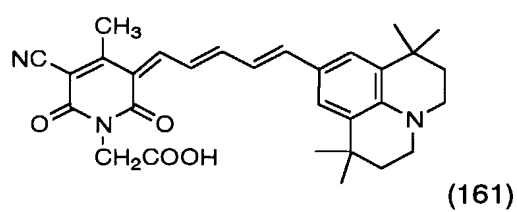
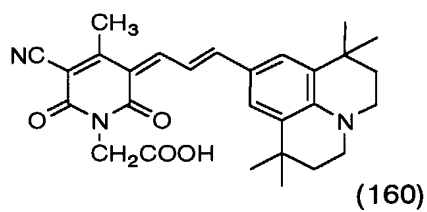
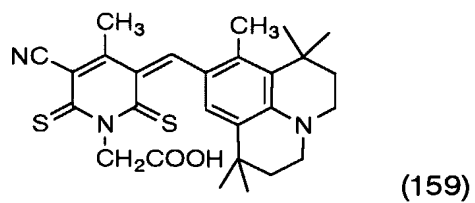
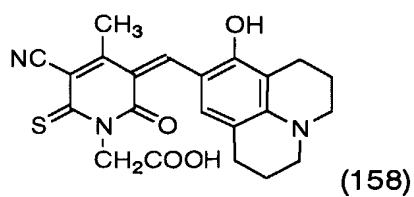
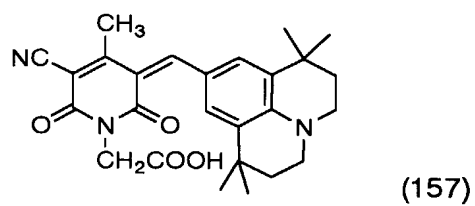
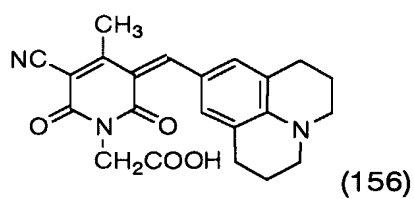
表 2

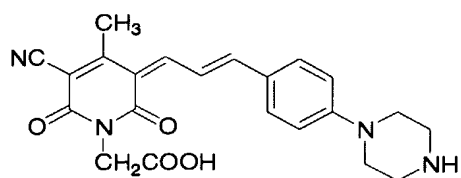
化合物	n1	X2	X3	R3	R5	R4	R11	R12	R14	R15
98	0	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	H	H	H	H
99	0	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
100	0	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
101	0	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	Ph	Ph	H	H
102	0	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub> NHCOCH <sub>3</sub>	
103	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
104	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
105	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
106	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
107	1	O	O	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
108	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	H	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H

109	1	O	O	CH3	H	COOH	C2H5	C2H5	H	H
110	1	O	O	C2H5	CH3	COOH	C2H5	C2H5	H	H
111	1	O	O	Ph	CH3	COOH	C2H5	C2H5	H	H
112	1	O	O	CH3	CH3	COOC2H5		C2H5	C2H5	H
H										
113	1	NH	NH	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
114	1	NCH3	NCH3	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
115	1	NPh	NPh	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
116	1	S	S	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
117	1	Se	Se	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
118	1	O	O	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
119	1	O	O	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	Cl	H
120	1	O	O	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	Br	H
121	1	O	O	CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	CH3	H
122	1	O	O	CH2COOH	CN	CN	C2H5	C2H5	CH3	H
123	1	O	O	CH2COOH	CH3	Ph	C2H5	C2H5	CH3	H
124	1	O	O	CH2COOH	Ph	CN	C2H5	C2H5	CH3	H
125	1	O	O	CH2COOLi	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
126	1	O	O	CH2COONa	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
127	1	O	O	CH2COOK	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
128	1	O	O	CH2COON(CH3)4	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
129	1	O	O	CH2COON(n-C4H9)4		CH3	CN	C2H5	C2H5	H
H										
130	1	O	O	CH2COON(n-C6H13)4		CH3	CN	C2H5	C2H5	H
H										
131	1	O	O	CH2CH2COOH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
132	1	O	O	CH2OH	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H
133	1	O	O	CH2CN	CH3	COOH	C2H5	C2H5	H	H
134	1	O	O	CH2SO3H	CH3	CN	C2H5	C2H5	H	H

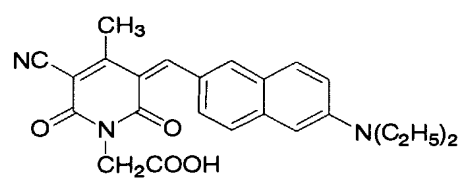
135	1	O	O	CH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
136	1	O	O	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
H										
137	1	O	O	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
138	1	O	O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
139	1	O	O	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
140	1	O	O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	COONa	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
141	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	H	H
142	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>2</sub> CN	H	H
143	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
H H										
144	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	CH <sub>2</sub> COOH		CH <sub>2</sub> COOH	
H H										
145	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
146	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
147	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
148	1	O	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
149	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	Me	H	H	H
150	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
151	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Me	H	H
152	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ph	H	H
153	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
154	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
155	1	O	O	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CN	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	H

その他の例を以下にあらわす。

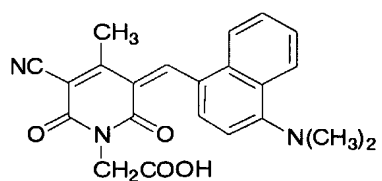




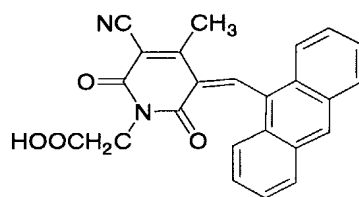
(170)



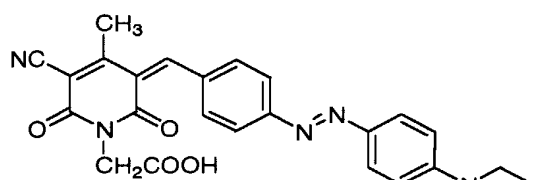
(171)



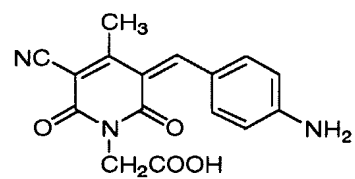
(172)



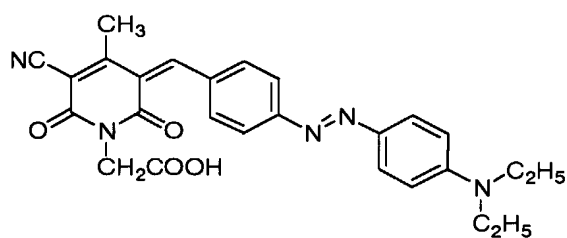
(173)



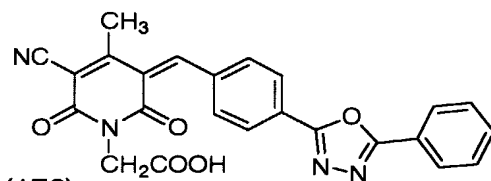
(174)



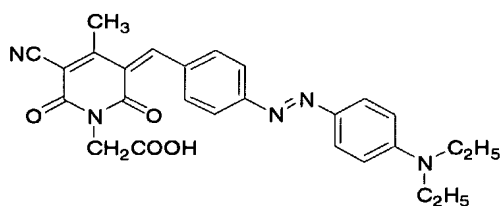
(175)



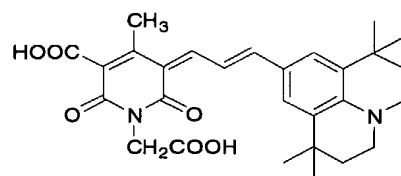
(176)



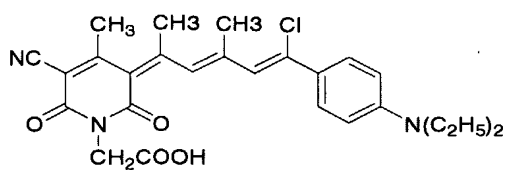
(177)



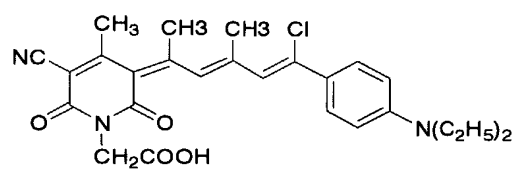
(178)



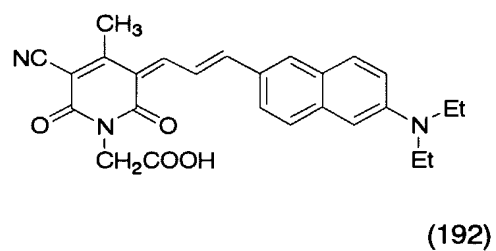
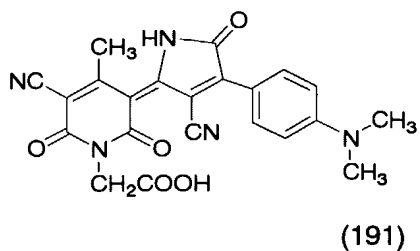
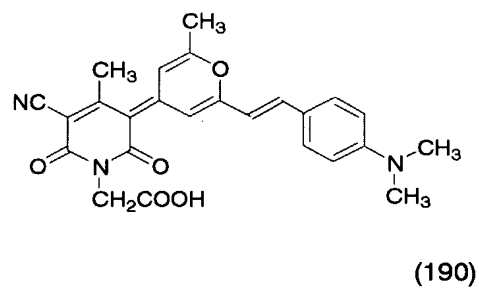
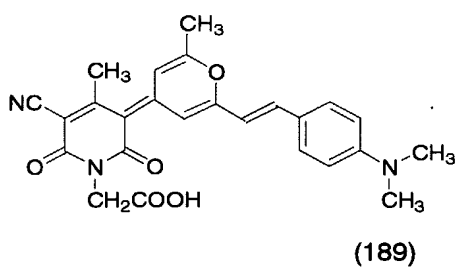
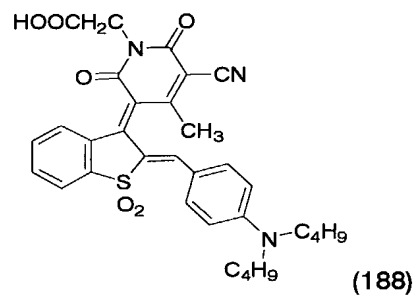
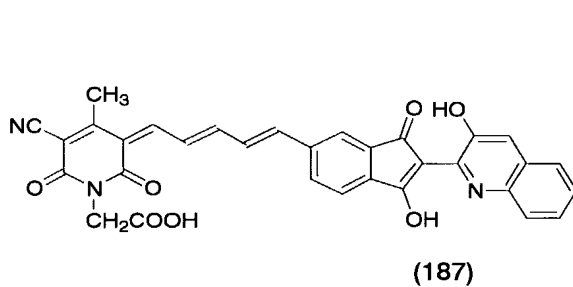
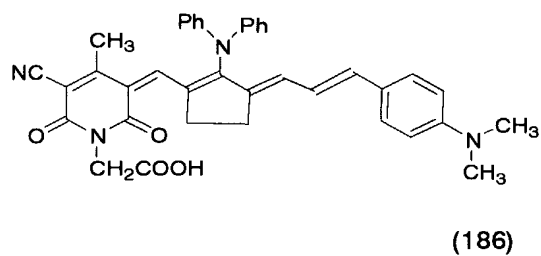
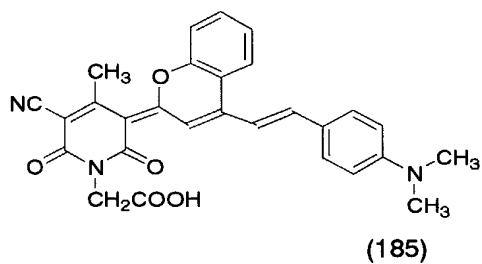
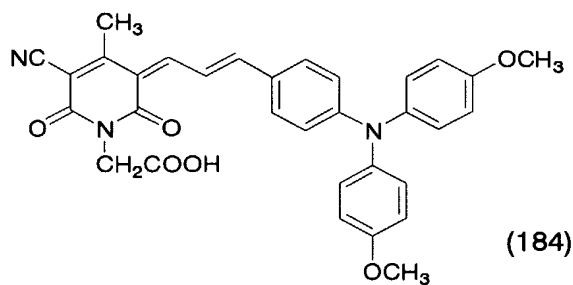
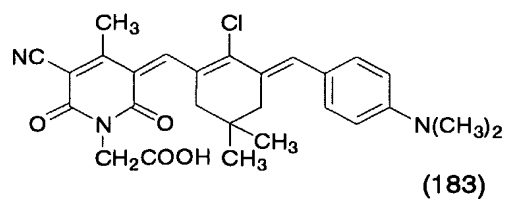
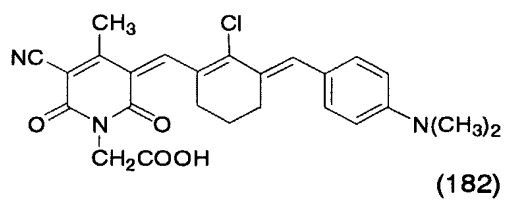
(179)

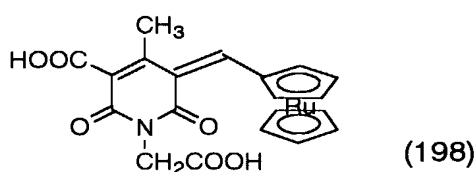
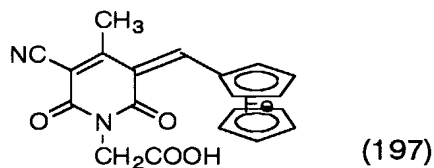
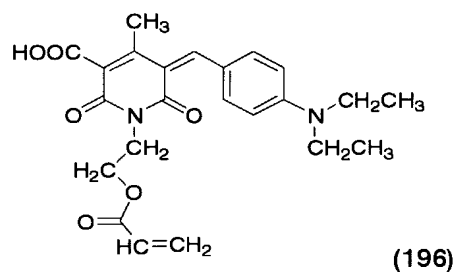
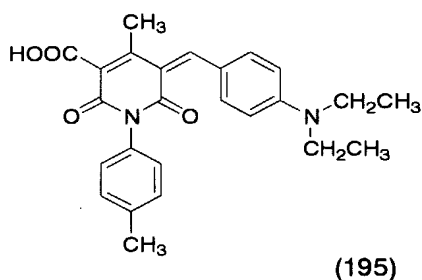
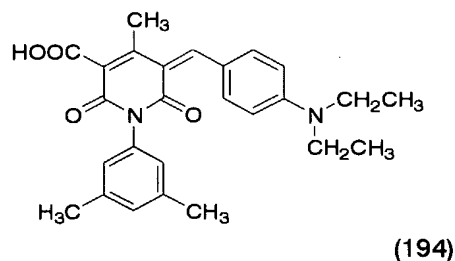
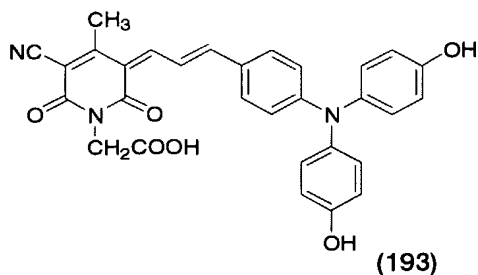


(180)

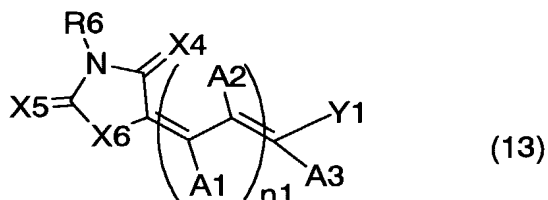


(181)





一般式(1)でそのR<sub>g1</sub>が一般式(7)で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式(13)で表される。



一般式(13)においてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>はそれぞれ前記した一般式(10)における場合と同じである。

好ましいものについて念のため1部を下記するがそれに限られず、一般式(10)における場合と同じである。

一般式(13)においてA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>として好ましいものは、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基などが挙げられ、より好ましくは水素原子または置換されていてもよいアルキル基である。

またA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>はこのうち任意の2者を用いて置換されていてもよ



い環を形成してもよい。特に  $n$  が 2 以上で、 $A_1$  と  $A_2$  がそれぞれ複数存在する場合には任意の  $A_1$  および任意の  $A_2$  を利用して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基も一般式 (10) の場合と同じである。

$X_4$ 、 $X_5$  および  $X_6$  はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子、セレン原子または  $-NR''-$  をあらわす。(式中  $R''$  は水素原子または置換されていてよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてよい芳香族炭化水素残基、置換されていてよい複素環残基を示す)。置換されていてよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてよい芳香族炭化水素残基および置換されていてよい複素環残基としては、一般式 (10) で示した  $X_1$  と同様でよい。好ましくは酸素原子、イオウ原子が挙げられる。 $X_4$ 、 $X_5$  および  $X_6$  における組み合わせは特に問わないが、 $X_4$  が酸素原子、 $X_5$  が硫黄原子、 $X_6$  が硫黄原子の組み合わせがより好ましい。

$Y_1$  は置換されていてよい芳香族炭化水素残基、置換されていてよい有機金属錯体残基をあらわし、これらは好ましい基を含め一般式 (10) における  $Y_1$  と同じである。

$Y_1$  における好ましい環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、インデン環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、フェロセンなどの環が挙げられる。さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、最も好ましくはベンゼン環が挙げられる。また  $Y_1$  の好ましい例として一般式 (11) で表される基が挙げられる。一般式 (11) についても前述した一般式 (10) の場合と同じである。

$R_6$  は水素原子、置換されていてよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてよい芳香族炭化水素残基または置換されていてよい複素環残基をあらわす。置換されていてよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてよい芳香族炭化水素残基または置換されていてよい複素環残基としては、前記  $A_1 \sim A_3$  の項で説明したと同じものが挙げられる。このときの好ましい置換基についても前記  $A_1 \sim A_3$  の項で説明したと同じものが挙げられ、例えばアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシル基、アルコキシア

ルキル基または置換もしくは非置換アミド基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有する基が挙げられる。さらに好ましい置換基としてシアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。R 6として好ましいものは置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基である。より好ましいものとしては無置換またはカルボニル基置換のアルキル基、無置換またはカルボニル置換のフェニル基が挙げられる。もっとも好ましいものとしてはカルボキシル基を有する炭素数 1 から 3 のアルキル基が挙げられる。

n 1 は 0 ～ 4 の整数をあらわす。好ましくは n 1 が 0 ～ 3 の整数で、更に好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

一般式 ( 1 3 ) で表される好ましい化合物としては、前記各基の好ましい基を組み合わせたものが挙げられ、例えば下記の組合わせの場合が挙げられる。

n 1 は 0 ～ 4 、好ましくは 0 ～ 2 、

A 1 ～ A 3 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基として C 1 ～ C 4 アルキル基またはフェニル基を有してもよいアミノ基からなる群から選ばれるいずれかの基で、A 1 および／または A 2 が 2 以上あるときは、A 3 を含め任意の 2 個が結合して、6 員環を形成していてもよく ( 該 6 員環は酸素原子または窒素原子を 1 ～ 2 個含んでいてもよい ) 、より好ましくは A 1 ～ A 3 は水素原子、

X 4 は酸素原子、硫黄原子または - N H - であり、好ましくは酸素原子、

X 5 は酸素原子、硫黄原子または - N H - であり、好ましくは硫黄原子、

X 6 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子または置換基として C 1 ～ C 4 アルキル基、カルボキシル置換 C 1 ～ C 4 アルキル基、フェニル基、ヒドロキシ置換フェニル基、カルボキシル置換フェニル基からなる群から選ばれるいずれかの基を有してもよいイミノ基であり、好ましくは硫黄原子、

R 6 は水素原子、非置換 C 1 ～ C 4 アルキル基、カルボキシル置換またはヒドロキシ置換 C 1 ～ C 4 アルキル基、カルボキシル置換またはヒドロキシ置換フェニル基であり、好ましくはカルボキシル置換 C 1 ～ C 4 アルキル基、

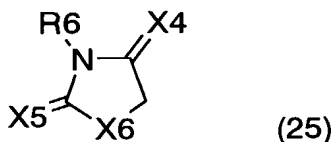
Y 1 は非置換フェニル基、置換基としてハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、モ

ノまたはジ置換アミノ基、ヒドロキシ基、C 1～C 4アルコキシ基、C 1～C 4アルキル基、フェニル基、置換基としてC 1～C 4アルキル基またはモノまたはジC 1～C 4アルキルアミノ基のいずれかを有するフェニル基からなる群から選ばれる1～3個の基を有する置換フェニル基、モノまたはジC 1～C 4アルキルアミノ基、ナフチル基またはアントリル基（アントラセン環から水素を1つとった基）であり、より好ましいY 1としては一般式（1 1）で表される基においてR 1 3が水素原子、R 1 1およびR 1 2がそれぞれ独立にC 1～C 10アルキル基または一般式（1 1）の基がジユロリジノ基またはテトラメチル置換ジユロリジノ基、からなる組み合わせの場合である。

更に好ましい一般式（1 3）で示される化合物としてはn 1が0、A 3が水素原子、X 4が酸素原子、X 5およびX 6が硫黄原子、R 6がカルボキシメチル基である化合物があげられる。

一般式（1 3）で示される化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず、いずれも光増感用色素として良好に使用しうるものである。

一般式（1 3）の化合物は一般式（2 5）で示される化合物と、式（2 1）で示されるカルボニル誘導体を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列挙する。一般式（1 3）において、A 1、A 2およびA 3が水素でY 1が4-アミノフェニル基である下記一般式（2 6）で表される化合物（R 1 4およびR 1 5はR 1 3とおなじ意味を示す）の具体例を表3に示す。また4-トリル基をT o lと略する。

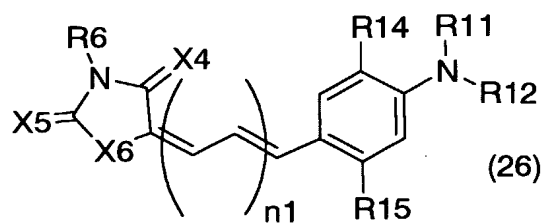


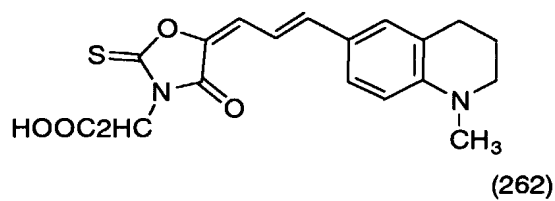
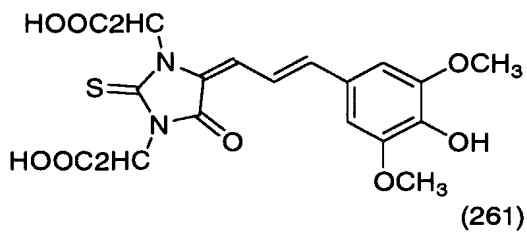
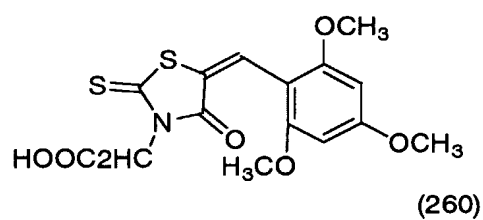
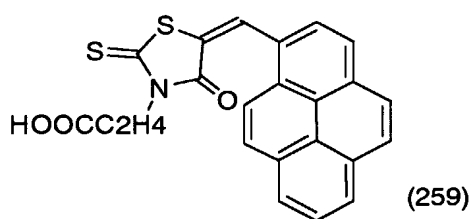
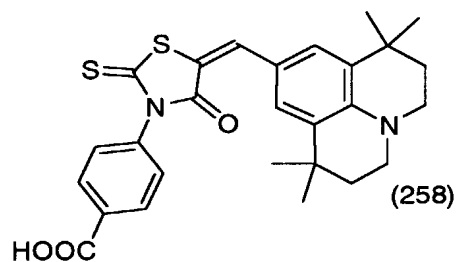
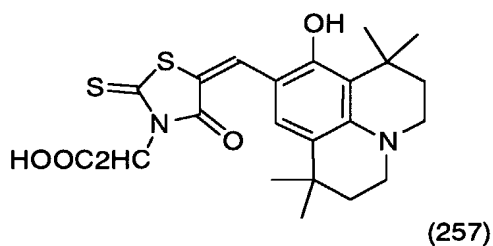
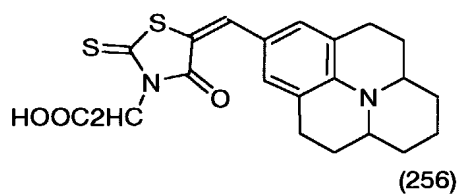
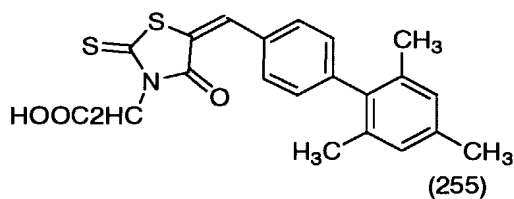
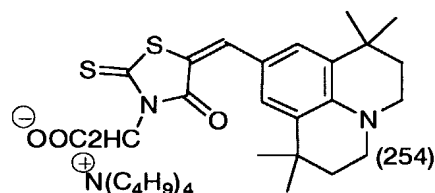
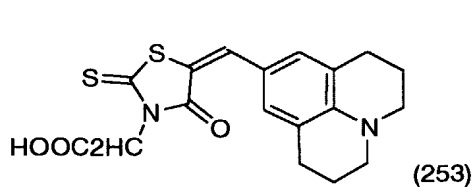
表 3

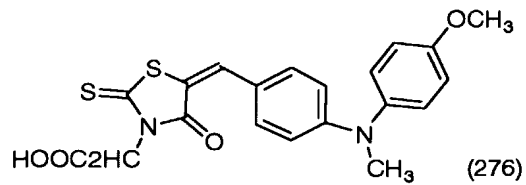
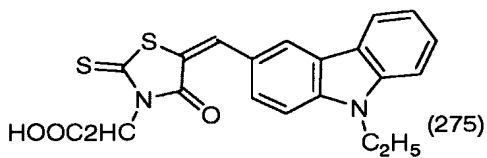
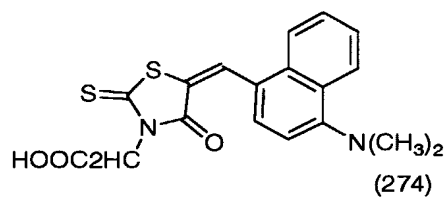
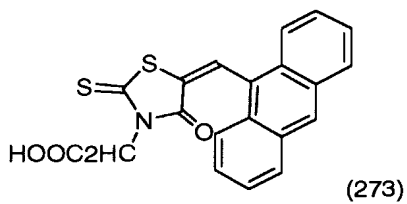
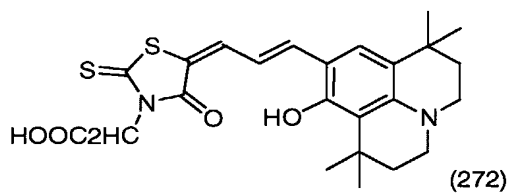
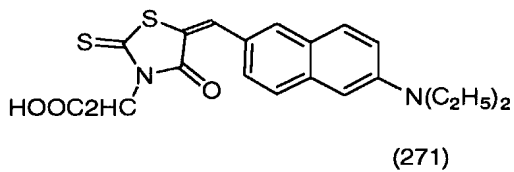
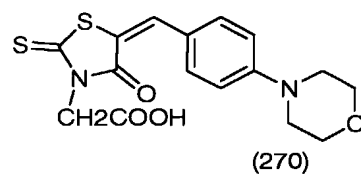
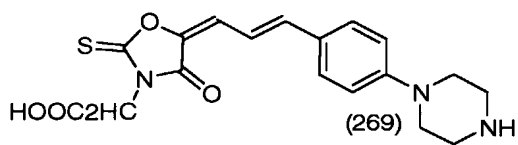
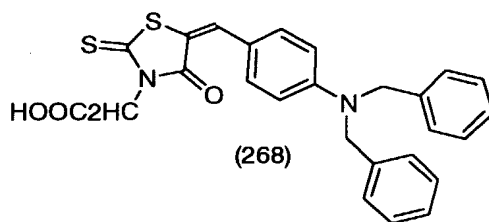
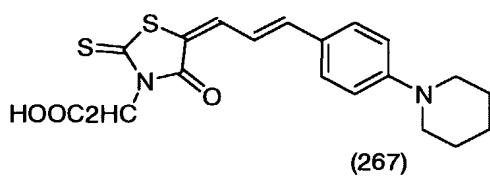
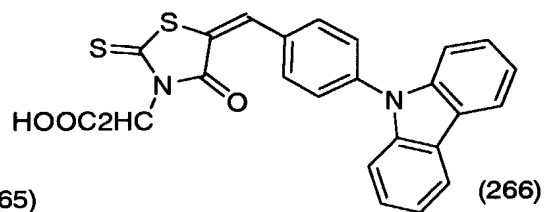
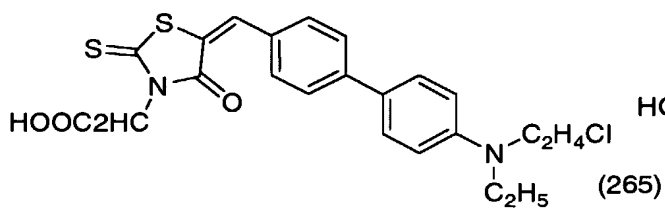
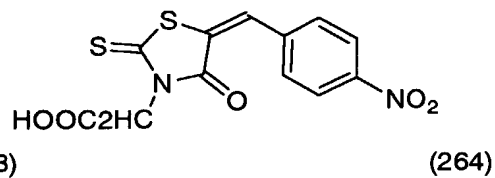
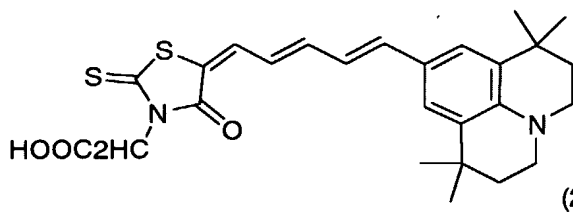
化合物	n1	X4	X6	X5	R6	R11	R12	R14	R15
199	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
200	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
201	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Ph	Ph	H	H
202	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Tol	Tol	H	H
203	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
204	0	O	S	S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
205	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COONa	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
206	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	H	H
207	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	H
208	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H
209	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
210	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
211	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	H	H	H	H
212	0	O	S	S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
213	0	O	S	S	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
214	0	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
215	0	O	NH	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
216	0	O	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
217	0	O	NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
218	0	O	NCH <sub>3</sub>	S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
219	0	O	NCH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H

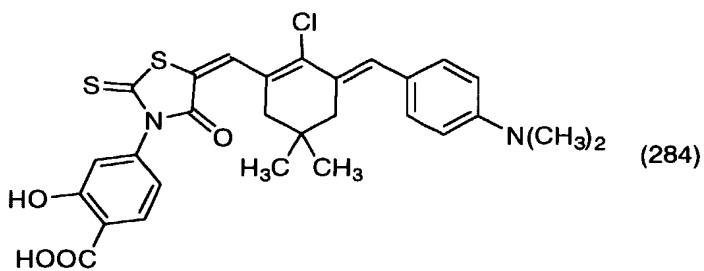
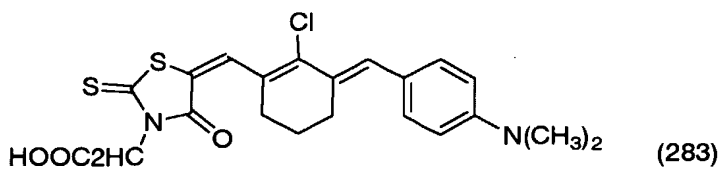
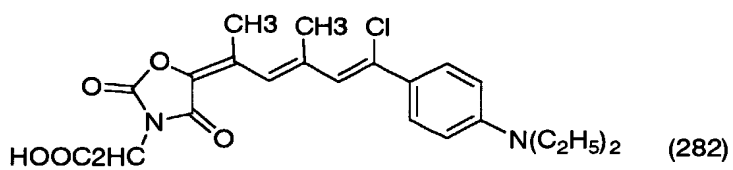
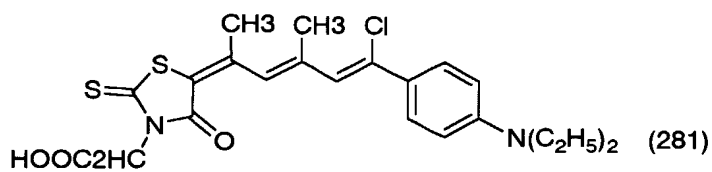
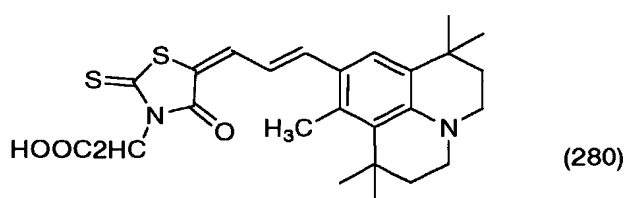
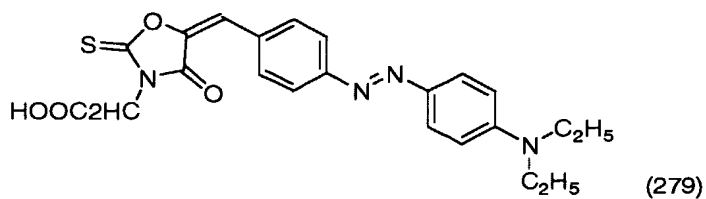
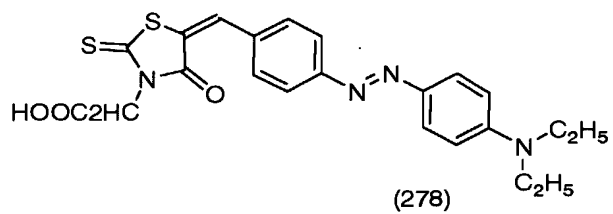
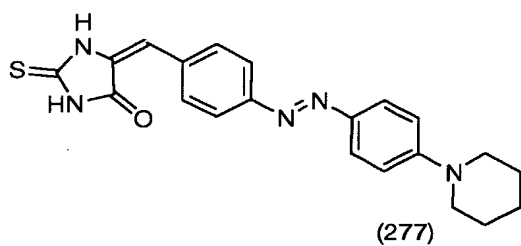
220	0	O	NCH <sub>2</sub> COOH	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
221	0	S	NCH <sub>3</sub>	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H
222	0	O	O	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
223	0	O	O	O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOK	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
224	0	O	NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
225	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
226	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
227	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Ph	Ph	H	H
228	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	H
229	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
230	1	O	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
231	1	O	NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	H	H
232	1	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H
233	1	O	O	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H
234	1	O	S	S	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
235	1	O	S	S	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
236	1	S	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	H
237	1	O	Se	S	CH <sub>2</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H
238	1	NH	NH	NH	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
239	2	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	H	H	H	H
240	2	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	H	CH <sub>3</sub>	H	H
241	2	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
242	2	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Ph	Ph	H	H
243	2	O	NCH <sub>3</sub>	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
244	2	O	O	S	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONa	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
245	3	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
246	3	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Ph	Ph	H	H
247	3	O	O	S	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
248	3	O	S	S	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H

249	4	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
250	4	O	S	S	CH <sub>2</sub> COOH	Ph	Np	H	H
251	4	O	NCH <sub>3</sub>	S	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
252	4	O	O	S	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H

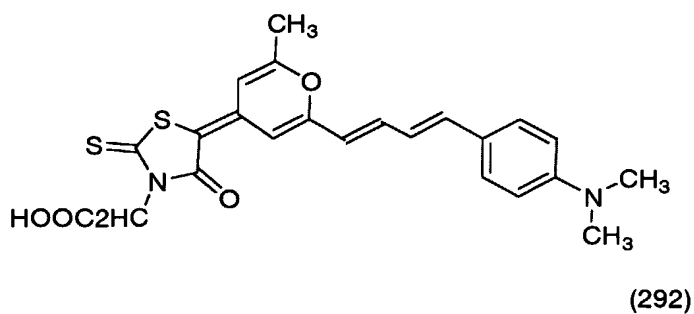
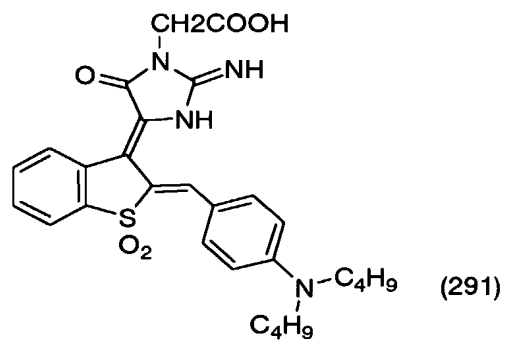
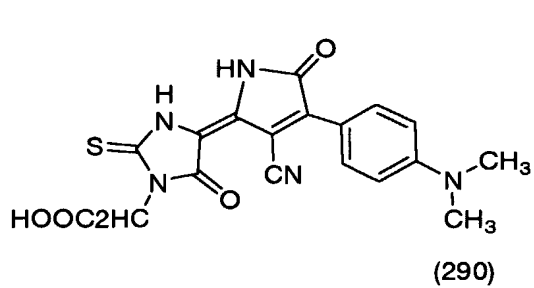
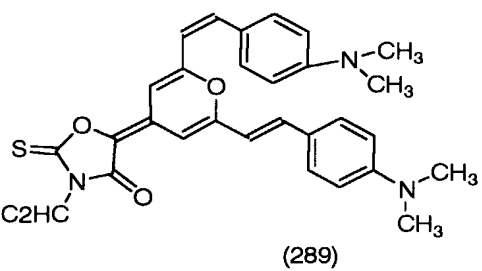
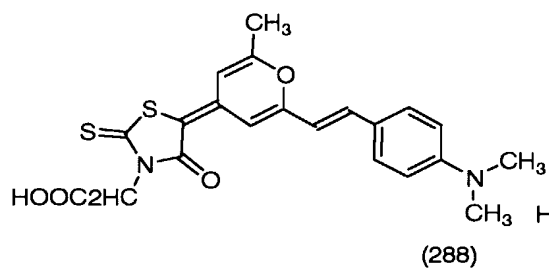
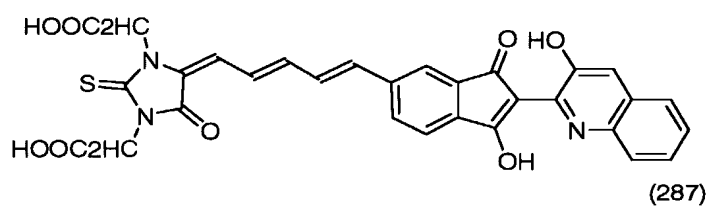
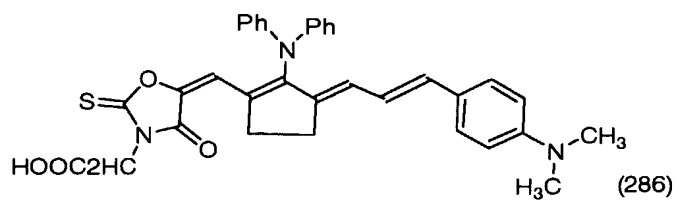
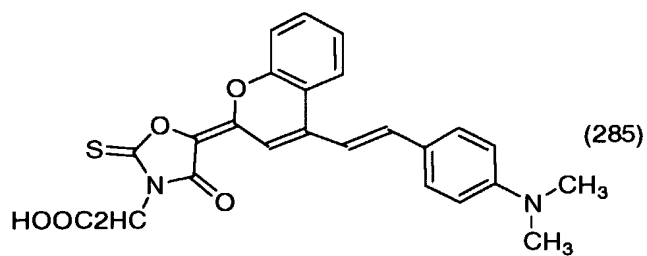
その他の例を以下にあらわす。

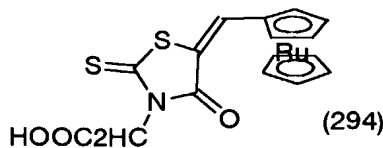
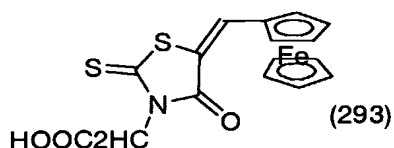




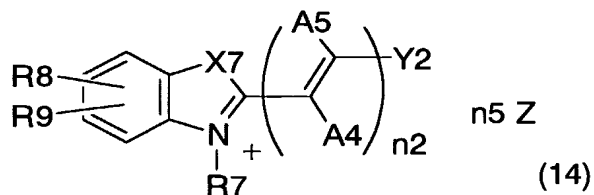








一般式(2)でそのR<sub>g</sub>2が一般式(8)で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式(14)で表される。



一般式(14)においてA<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>はそれぞれ独立に前記した一般式(10)のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>において記載した基と同じ基を示す。

好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよいアルキル基好ましくはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基、モノ若しくはジC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル置換またはモノ若しくはジ置換アミノ基、置換されていてもよいフェニル基などが挙げられ、より好ましくは水素原子または置換されていてもよいアルキル基である。

また、A<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>は2者が結合して置換されていてもよい環を形成してもよい。特にnが2以上で、A<sub>4</sub>およびA<sub>5</sub>がそれぞれ複数存在する場合には任意のA<sub>4</sub>および任意のA<sub>5</sub>を利用して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基も一般式(10)のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>の場合と同じである。上記以外は好ましい基も一般式(10)のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>またはA<sub>3</sub>の場合と同じである。

X<sub>7</sub>は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、—CRR'—基、—CR=CR'—基または—NR''—基をあらわす。好ましくは、酸素原子、硫黄原子、—CRR'—基または—CR=CR'—基である。

式中に示したRおよびR'はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。式中RおよびR'としては特に制限はないが、水素原子、置換されてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、

ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシシル基、アルコキシアルキル基、またはカルボキシシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等の置換カルボニル基等が挙げられる。好ましくは水素原子、置換されてもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、アルコキシシル基、アルコキシアルキル基、またはカルボキシシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等の置換カルボニル基等が挙げられる。さらに好ましくは水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシシル基およびC 1 - C 4 アルキル基などが挙げられる。

R' は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す。以上に記載した置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基および置換されていてもよい複素環残基としては、一般式(10)のA 1, A 2 および A 3 の項で記載したと同じ基が挙げられる。

X 7 でより好ましいものとしてはジC 1 - C 4 アルキル置換メチレン基または1 - カルボキシ - 2 - ヒドロキシ置換ビニレン基である。

Y 2 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。これらは前記一般式(10)におけるY 1 で記載したと同じ基が挙げられる。

Y 2 における好ましい環はベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、フタロシアン環、ポルフィリン環、フェロセンなどが挙げられる。さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、最も好ましくはベンゼン環が挙げられる。またY 2 の好ましい例として前記一般式(11)で表される基が挙げられる。この内容も前述したものと同様である。

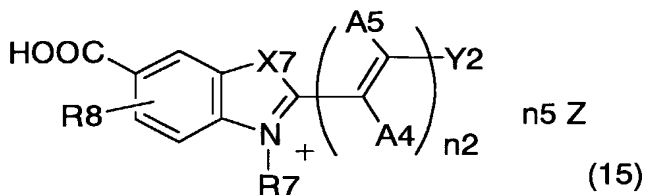
R 7 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。またはR 7 が存在せず窒素原子が4級化されていなくてもよい。置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基としては、前記A 1 ~ A 3 の項で記載した基と同

じ基が挙げられる。このときの好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基または置換もしくは非置換アミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基等のカルボニル基を有する基が挙げられる。さらに好ましい置換基としてシアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。R 7として好ましい基は置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基が挙げられる。より好ましくは、水素原子、非置換C 1 - C 20アルキル基、置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、C 1 - C 4アルコキシ基、スルホン酸基からなる群から選ばれるいずれかの基を有するC 1 - C 20アルキル基があげられ、更に好ましくはC 1 - C 4アルキル基である。

R 8は水素原子または置換基を表す。置換基としては特に制限はないが、置換されてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、スルホ基、リン酸基、リン酸エステル基、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基等の置換カルボニル基等が挙げられる。好ましくは置換されてもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、リン酸基、リン酸エステル基、またはカルボンアミド基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基等のカルボニル基等が挙げられる。さらに好ましくは水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびアルキル基などが挙げられる。置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基および置換されていてもよい複素環残基としては、一般式(10)においてA 1、A 2およびA 3の項で記載したと同じ基が挙げられる。R 8として好ましいものは水素原子またはヒドロキシ基であり、通常水素原子である。

R 9はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基例えばC 1 - C 4アルコキシ

カルボニル基またはアリールオキシカルボニル基例えばフェニルオキシカルボニル基を表す。好ましくはカルボキシル基であり、下記の一般式（15）



で表される位置にカルボキシル基が置換している化合物が好ましい。また以上に示したカルボキシル基等の酸性基の場合はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土金属との金属塩やテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどのテトラ C 1 - C 6 アルキルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの 5 ～ 6 員環中における窒素の（C 1 - C 6 アルキル）4 級アンモニウム塩のような塩を形成していてもよい。

$n_2$  は 1 ～ 4 の整数をあらわす。好ましくは  $n_2$  が 1 ～ 3 の整数で、更に好ましくは 1 ～ 2 の整数である。

また Z は対イオンをあらわす。分子全体の電荷に応じた対イオンである。対イオンとして具体的には特に限定はされないが、一般的なアニオンでよい。具体例としては、F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, トルエンスルホン酸イオン等が挙げられ、Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, トルエンスルホン酸イオンが好ましい。さらに好ましくは Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>などのハロゲン原子である。また対イオンではなく分子内または分子間のカルボキシル基などの酸性基により中和されていてもよい。

$n_5$  は Z の価数に応じて、分子全体の電荷に応じ 0、1/2、1 の数を示す。

一般式（14）で示される好ましい化合物としては上記の各基における好ましい基を適宜組み合わせた場合の化合物を挙げることができる。より具体的には一般式（14）において、

A 4 および A 5 はそれぞれ独立に水素原子、C 1 - C 4 アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、モノもしくはジアルキル置換またはフェニル置換アミノ基であり、A 4 または／および A 5 が複数存在しその任意の 2 つが結合して環を形成する場合

合としては、置換基として C 1 - C 4 アルキル基または環を形成しない A 4 および A 5 を有してもよい 5 ~ 6 員環の脂肪族環または窒素原子を含む 5 ~ 6 員環があげられ、好ましくは水素原子、

x 7 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、-NH-, -N (C 1 - C 4 アルキル)-、-N (カルボキシル置換 C 1 - C 4 アルキル)-、-C (C 1 - C 4 アルキル)<sub>2</sub>-, ヒドロキシ基およびカルボキシル基で置換されたビニレン基であり、好ましくは -C (C 1 - C 4 アルキル)<sub>2</sub>- であり、更に好ましくはジメチルメチレン基またはヒドロキシ基およびカルボキシル基で置換されたビニレン基、

Y 2 は置換基を有するフェニル基、同ナフチル基または同アントラニル基であり、基本的には好ましい基は前記一般式 (1 3) における好ましい化合物のところで記載した Y 1 と同じ基を挙げることができ、例えば、置換基を有するフェニル基としては前記一般式 (1 1) で表される基があげられ、置換基を有するナフチル基またはアントラニル基としてはモノまたはジ C 1 - C 4 アルキルアミノ置換ナフチル基または同アントラニル基であり、好ましくは前記一般式 (1 1) で表される基においてフェニル基上の置換基 R 1 3 がないか 1 ないし 3 個で、該置換基がハロゲン原子、ヒドロキシ基、C 1 - C 4 アルキル基、C 1 - C 4 アルコキシル基からなる群から選ばれる 1 ないし 3 個の基を有するもの、または前記一般式 (1 1) で表される基において R 1 3 が R 1 1 または / および R 1 2 と結合して、置換基を有してもよい 6 員環を形成し、一般式 (1 1) で表される基が置換基を有してもよいジュロジリノ基であり、ジュロジリン環上の置換基が C 1 ないし C 4 アルキル基またはヒドロキシ基である場合で、より好ましい Y 2 としてはジ C 1 - C 4 アルキル置換またはジフェニルアミノ置換フェニル基、モルホリノフェニル基、置換基としてヒドロキシ基または C 1 - C 4 アルキル基を有してもよいジュロジリノ基、

R 7 は水素原子、非置換 C 1 - C 20 アルキル基、置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、C 1 - C 4 アルコキシル基、スルホン酸基からなる群から選ばれるいずれかの基を有する C 1 - C 20 アルキル基があげられ、更に好ましくは C 1 - C 4 アルキル基、

R 8 は水素原子またはヒドロキシ基、

R 9 は水素原子またはカルボキシル基、

n 2 は 1 ～ 4 の整数、好ましくは 1 ～ 2 の整数、

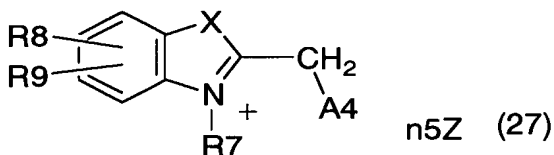
Z は Br, I, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, トルエンスルホン酸イオン、好ましくは Br, I, などのハロゲンイオン、

n 5 は 0、1/2 または 1、

である化合物である。

一般式 (14) で示される化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず、いずれも光増感用色素として良好に使用しうるものである。

一般式 (14) の化合物は一般式 (27) で示される化合物と、式 (21) で示されるカルボニル誘導体を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列挙する。化合物 (14) の A 4 および A 5 が水素で Y 2 が 4-アミノベンゼンの誘導体である一般式 (28) の化合物の具体例を表 4 に示す。表中 TS はトルエンスルホン酸を表す。

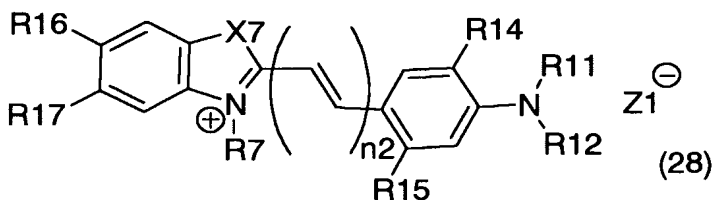


表 4

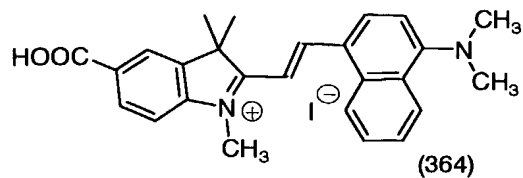
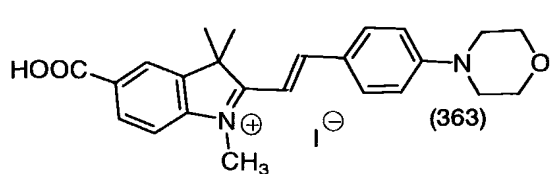
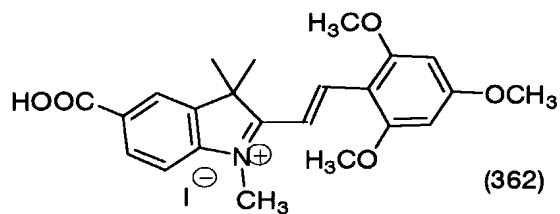
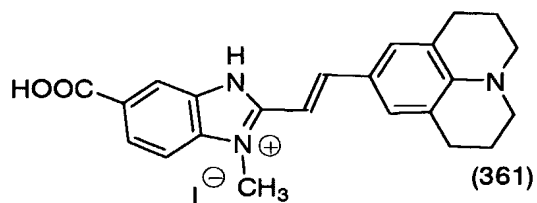
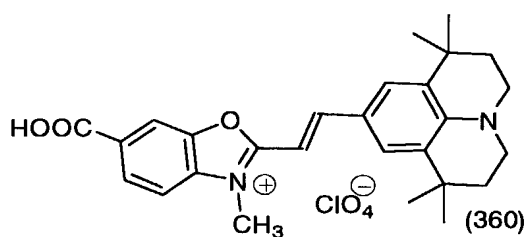
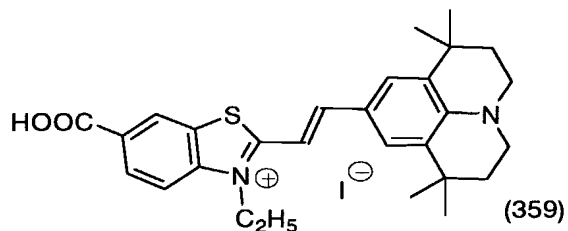
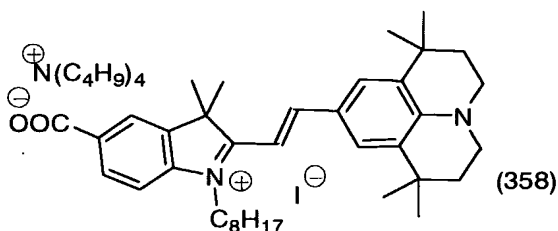
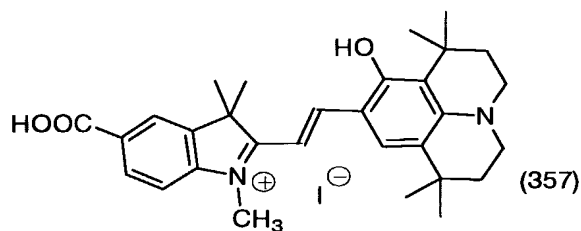
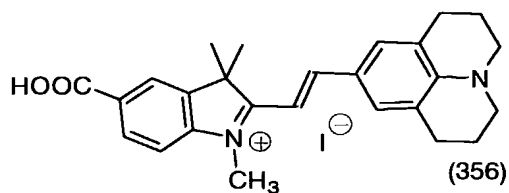
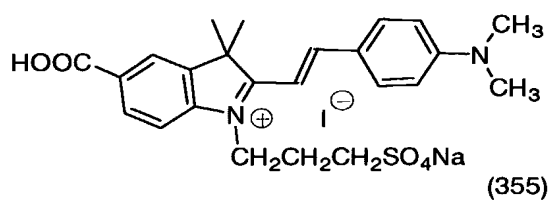
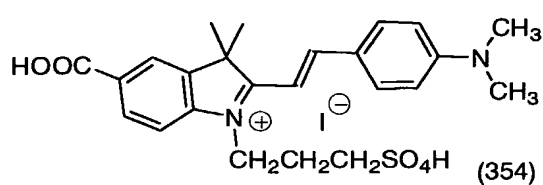
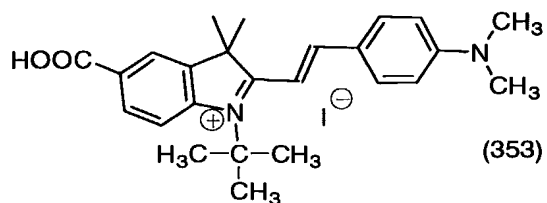
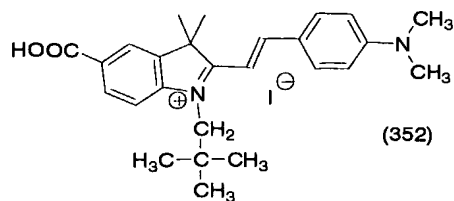
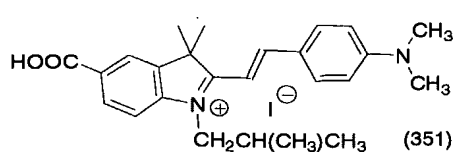
化合物	n2	X7	R7	R11	R12	R16	R17	R14	R15	Z1
295	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
296	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I

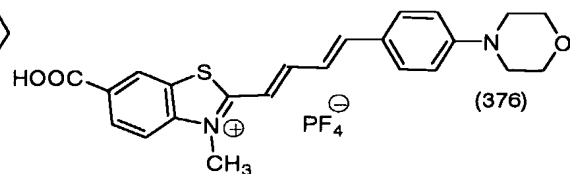
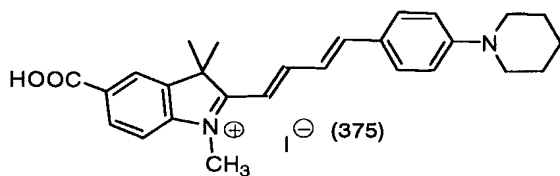
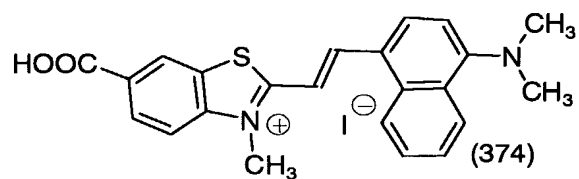
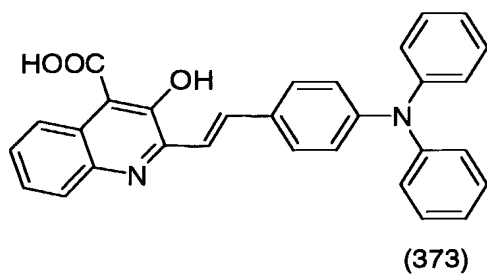
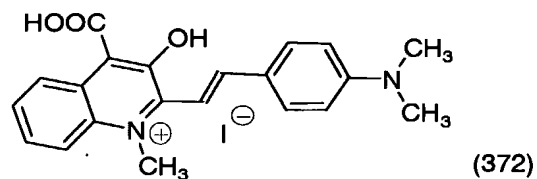
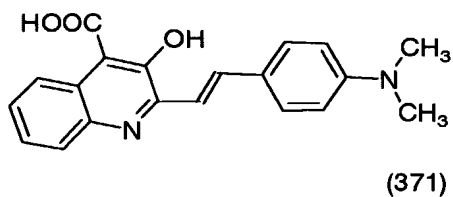
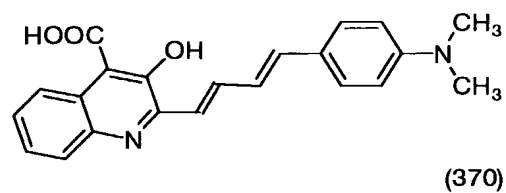
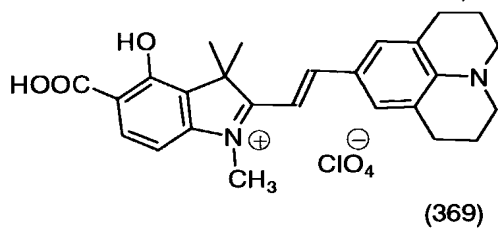
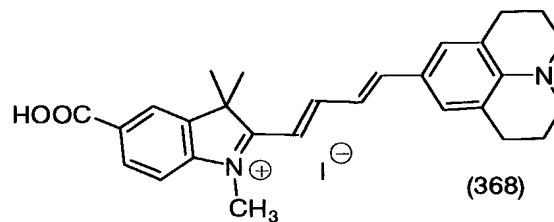
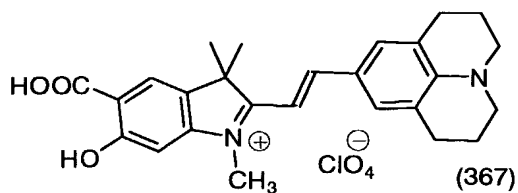
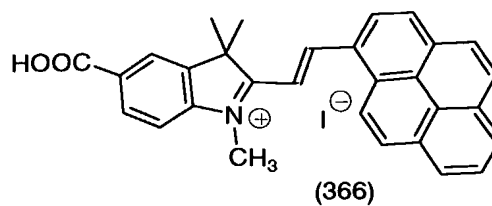
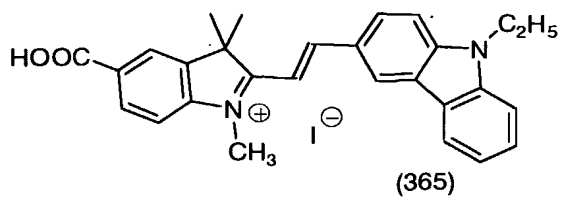
297	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	COOH	H	H	H	I
298	1	C(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	BF <sub>4</sub>
299	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	OH	H	H	I
300	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	-
301	1	S CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	TS
302	1	O C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	I
303	1	NH CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
304	1	NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOPh	H	H	H	I
305	1	NCH <sub>3</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	-
306	1	CH=CH CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
307	1	CH=CH -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	-
308	1	N-Ph CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	OH	H	H	I
309	1	Se C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COONa	H	H	H	I
310	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	COOH	H	H	H	I
311	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-	H	H	H	-
312	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	OH	I
313	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	COOH	COOH	H	H	I
314	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH		Tol	Tol	COOH	H	H	H I
315	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COOH	H	H	H	I
316	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	COOH	H	H	H	I
317	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	Cl	I
318	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	CH <sub>3</sub>	I
319	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	OCH <sub>3</sub> NHCOCH <sub>3</sub>		I
320	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Tol	COOH	H	H	CH <sub>3</sub>	I
321	1	S CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Tol	COOH	H	H	OCH <sub>3</sub>	I
322	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I
323	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	F	F	I
324	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	Cl	Cl	I
325	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	Br	Br	I

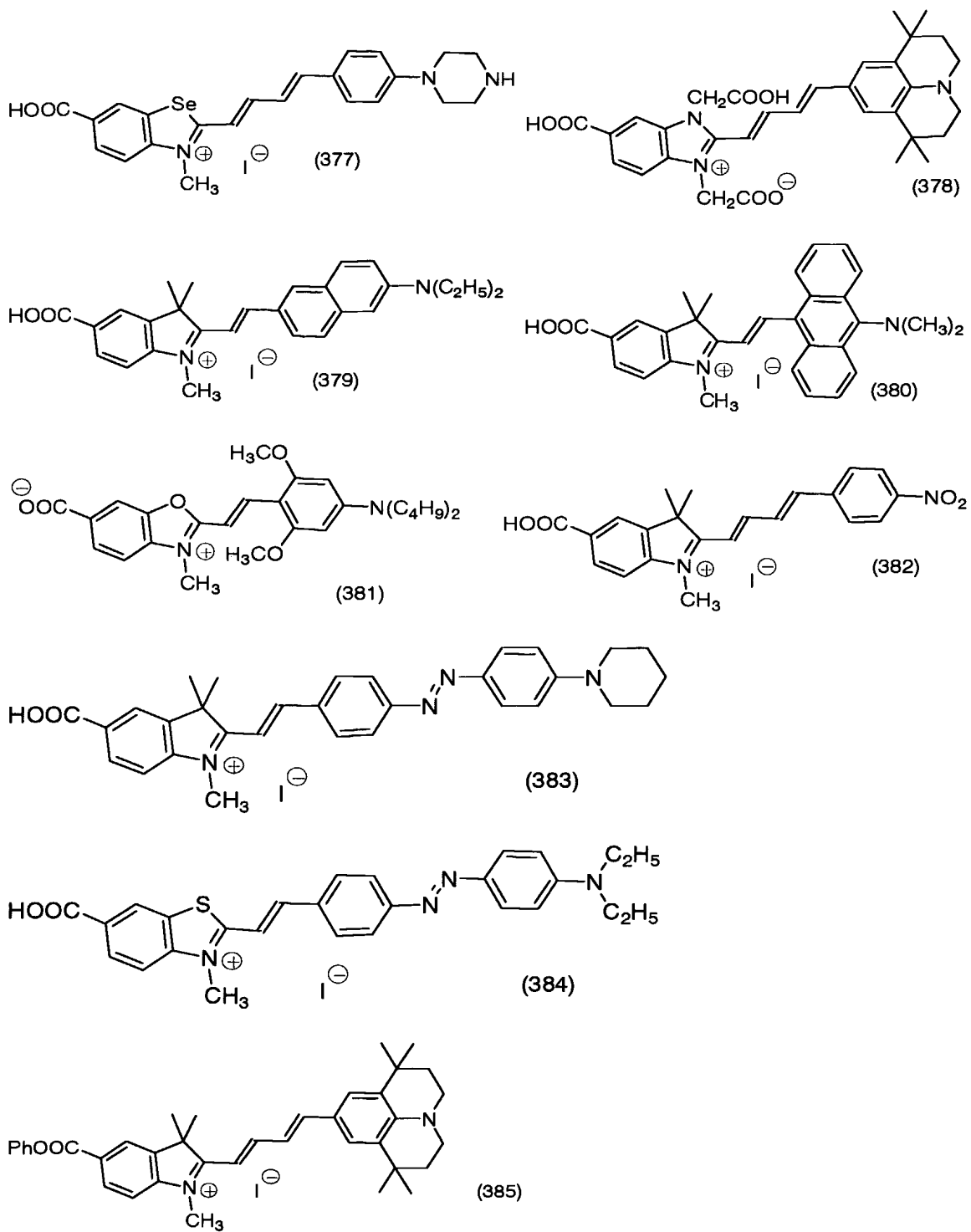


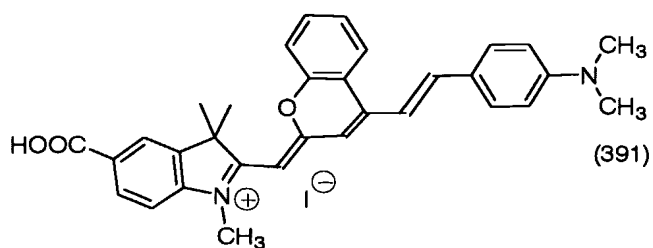
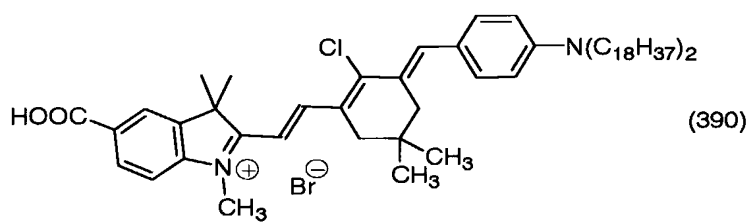
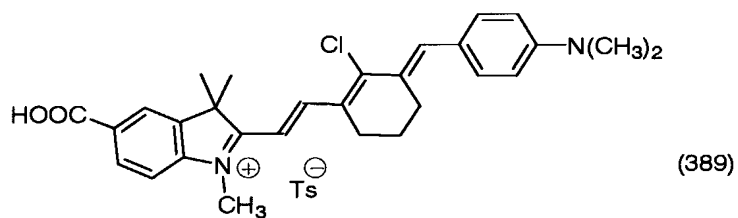
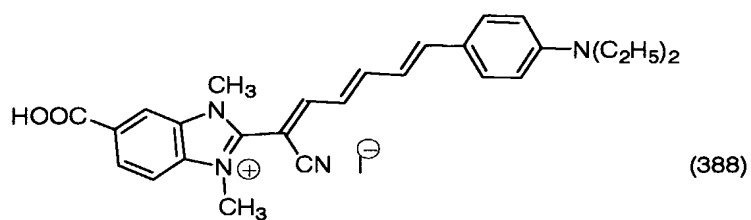
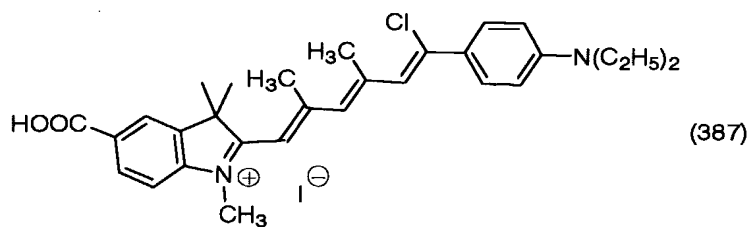
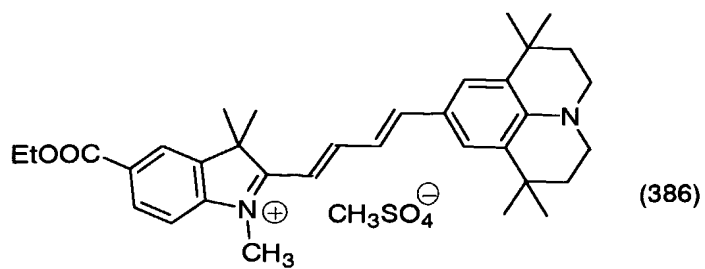
326	1 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	I	I	I
327	1 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	COOH	H	H	H	I
328	1 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	COOH	H	H	H	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>
329	1 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	COOH	H	H	H	I
330	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	PF <sub>4</sub>
331	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	COOH	H	H	H	I
332	2 O CH <sub>3</sub>	Tol	Tol	COOLi	H	H	H	I
333	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I
334	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	Cl	H	H	I
335	2 Se CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-	H	CH <sub>3</sub>	H	-
336	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	COOH	H	H	H	I
337	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I
338	2 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I
339	2 S CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
340	2 NH CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
341	2 CH=CH CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
342	3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I
343	3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Ph	Ph	COOH	H	H	H	ClO <sub>4</sub>
344	3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
345	3 S CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	I
346	3 O C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOK	H	OCH <sub>3</sub>	H	I
347	4 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H	H	H	I
348	4 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	H	H	ClO <sub>4</sub>
349	4 S C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	OH	H	H	TS
350	4 O CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOH	H	CH <sub>3</sub>	H	I

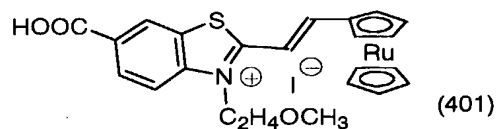
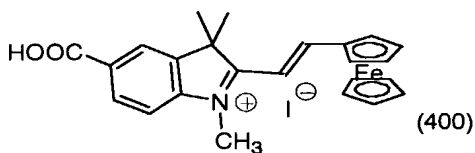
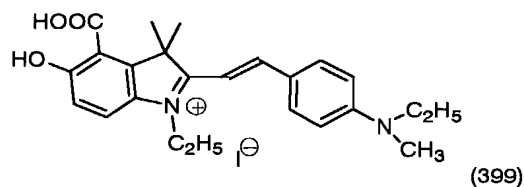
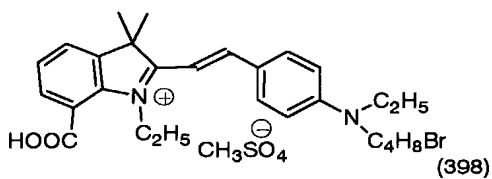
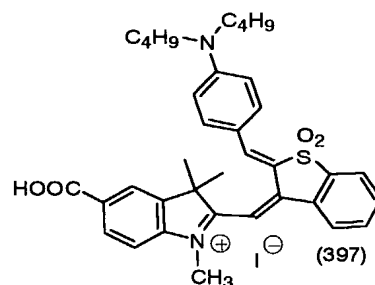
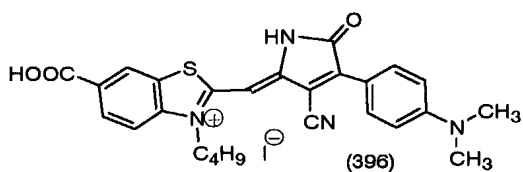
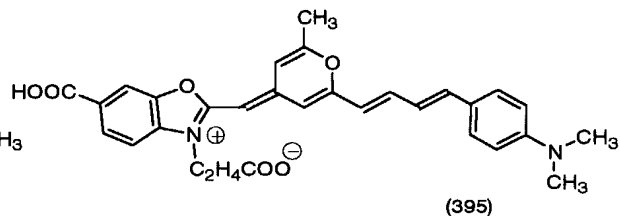
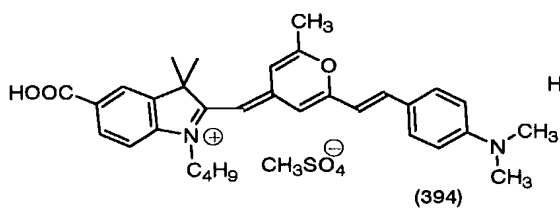
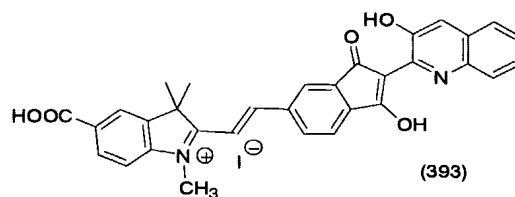
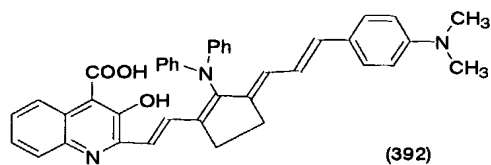
その他の例を以下にあらわす。



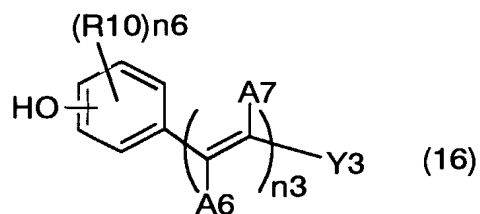








一般式（３）でそのR<sub>g</sub> 3が一般式（９）で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式（１６）で表される。



一般式（１６）においてA 6およびA 7はそれぞれ前記した一般式（１０）の

A 1、A 2 および A 3 において記載した基と同じ基を挙げることができる。好ましい基についても基本的に同じである。好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、シアノ基などが挙げられ、より好ましくは水素原子、置換されていてもよいアルキル基またはシアノ基である。また A 6 および A 7 はこのうち任意の 2 者を用いて置換されてもよい環を形成してもよい。特に  $n_3$  が 2 以上で、A 6 と A 7 がそれぞれ複数存在する場合には任意の A 6 および任意の A 7 を利用して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基も一般式 (10) の A 1、A 2 および A 3 の項において置換基として記載した基と同じ基を挙げることができる。A 6 および A 7 において最も普通には水素原子である。

Y 3 はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基（ただし、前記式 (5) ないし (8) で示される基の場合は除く）または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。置換されていてもよい芳香族炭化水素残基および置換されていてもよい有機金属錯体残基は一般式 (10) における Y 1 で記載した基と同じ基を挙げることができる。置換されていてもよい複素環残基における複素環残基は複素環化合物から水素原子を 1 つ除いた基を意味し、上記ただし書きの部分を除き、一般式 (10) における A 1、A 2 および A 3 の項において記載した基で記載した基と同じ基を挙げることができる。例えばピリジン、ピラジン、ピペリジン、モルホリン、インドリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、クマリン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、チアジン、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、キナゾリン、カルバゾール等の複素環化合物から水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。またそれぞれ増環や水素化されていてもよい。

Y 3 において好ましい環はベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、チオフェン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピラゾール環、ピラゾリジン環、チアゾール環、チアゾ

リジン環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、オキサゾリジン環、ベンゾオキサゾール環、ピラン環、クロメン環、ピロール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、インドール環、カルバゾール環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、フェロセンなどが挙げられ、それぞれ水素化されていてもよい。さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、クマリン環、ピリジン環、キノリン環などが挙げられ、これらの環は環上に置換基を有してもよい。この時のY 3が有してもよい置換基としては脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基において記載した置換基を挙げることができる。該置換基が酸素又は硫黄のとき、Y 3が環式ケトン、環式チオケトン形成していてもよい。好ましい該置換基は置換していてもよいアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アセチル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ケトン、チオケトンであり、さらに好ましくは置換していてもよいアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、ケトン、チオケトンが挙げられる。

またY 3が複素環等のときにその複素環が四級化されていても良く、その時に対イオンを有してもよい。具体的には特に限定はされないが、一般的なアニオンでよい。具体例としては、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸等が挙げられ、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸が好ましい。また対イオンではなく分子内または分子間のカルボキシ基などの酸性基により中和されていてもよい。

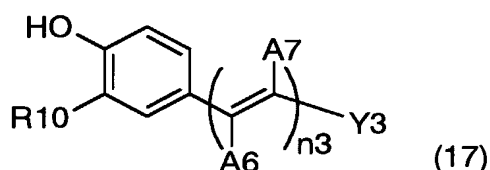
Y 3として好ましいものとしてはシアノ基、後記一般式(31)に含まれるY 3対応の基、窒素原子がC 1-C 10アルキル基で4級化されていてもよいピリジル基、同キノリル基(ヒドロキシ基、同ベンゾキノール基、同ナフトキノール基、同ベンゾピロール基(ピロール環はC 1-C 4アルキル基で置換されていてもよい)、同ナフトピロール基(ピロール環はC 1-C 4アルキル基で置換されていてもよい)、クマリノ基(モノまたはジC 1-C 4アルキル置換アミノ基および/またはC 1-C 4アルキル基で置換されていてもよい)等が挙げられる。

R 10はカルボキシ基またはヒドロキシ基をあらわし、複数存在する場合



はそれぞれ同一でも異なってもよい。ヒドロキシ基の置換位置としてはベンゼン環に結合したメチン基のパラ位にある事が好ましい。さらに下記式(17)で示すように、R10のカルボキシ基またはヒドロキシ基はベンゼン環に結合したメチン基のメタ位にある事が好ましい。

また上記一般式(16)、(17)は塩を形成してもよく、塩としては例えば一般式のヒドロキシ基またはカルボキシ基の部分が金属塩、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属などとの塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。



(式中、A6、A7、n3、Y3およびR10は一般式(16)と同様である。) n3は1～4の整数を示す。好ましくは1～3が挙げられる。

一般式(16)の好ましい化合物としては、上記一般式(17)で示される化合物において、後記一般式(31)であらわされる化合物であるかまたは上記一般式(17)において

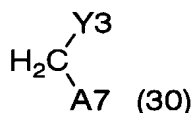
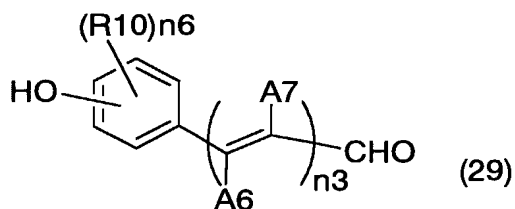
R10がカルボキシ基またはヒドロキシ基、  
A6およびA7が水素原子またはシアノ基、n3が1ないし4、好ましくは1  
Y3がシアノ基、窒素原子がC1-C10アルキル基で4級化されていてもよい  
ピリジル基、同キノリル基(ヒドロキシ基、同ベンゾキノール基、同ナフトキノール基、同ナフトピロール基(ピロール環はC1-C4アルキル基で置換されていてもよい)、クマリノ基(モノまたはジC1-C4アルキル置換アミノ基および/またはC1-C4アルキル基で置換されていてもよい)等で、より好ましくはシアノ基、窒素原子がC1-C10アルキル基で4級化されていてもよいピリジル基である化合物があげられる。

一般式(16)の更に好ましい化合物としては、後記一般式(31)であらわ

される化合物において R 1 0 がヒドロキシル基またはカルボキシル基、n 3 が 1、X 8 が酸素原子、硫黄原子、ジメチルメチレン基、ビニレン基、R 1 8 がないかまたは C 1 - C 4 アルキル基、R 1 9 が水素原子、ハロゲン原子またはカルボキシル基 Z 2 はないかハロゲンイオンまたはメチル硫酸イオンである化合物または上記一般式 ( 1 7 ) において R 1 0 がカルボキシル基またはヒドロキシル基、A 6 および A 7 が水素原子またはシアノ基、n 3 が 1 Y 3 がシアノ基または、窒素原子が C 1 - C 1 0 アルキル基で 4 級化されていてもよいピリジル基である化合物があげられる。

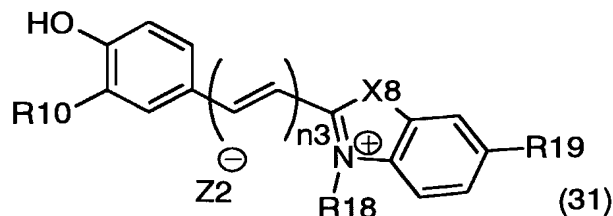
またこれら化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず良好である。

一般式 ( 1 ) の化合物は例えば式 ( 2 9 ) のフェノール誘導体と、式 ( 3 0 ) で示される活性メチレン有する誘導体を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列举する。A 6 および A 7 が水素で Y 3 が複素環の化合物の例として一般式 ( 3 1 ) で表される化合物の具体例を表 5 に示す。カルボン酸フ

リーとは4級アンモニウム塩の対イオンとしてサリチル酸のカルボン酸部分が乖離している状態を表す。



(式中、R 1 0、n 3は前記一般式(1 6)におけると同じ意味を示し、X 8は前記一般式(1 4)においてX 7で記載したと同じ基を示し、R 1 8は無いかC 1 - C 2 0アルキル基(C 1 - C 4アルコキシル基、カルボキシル基で置換されていてもよい)を示し、R 1 9は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、C 1 - C 4アルコキシル基、モノまたはジC 1 - C 4アルキルアミノ基、Z 2は無いか前記一般式(1 4)のZで記載したと同じアニオンを示す)

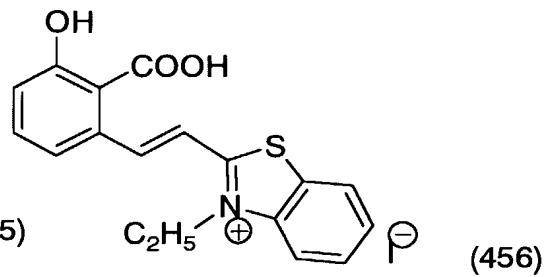
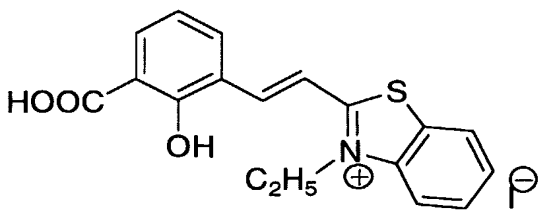
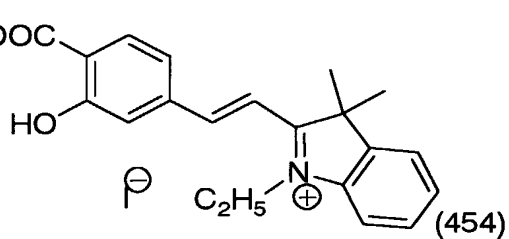
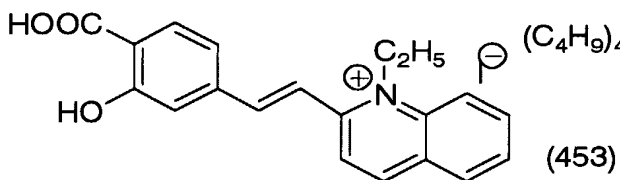
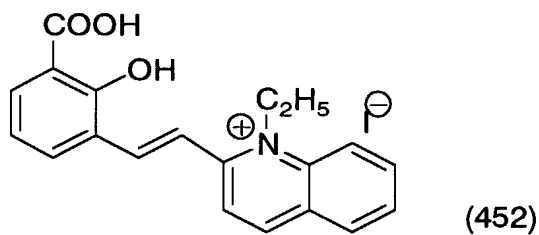
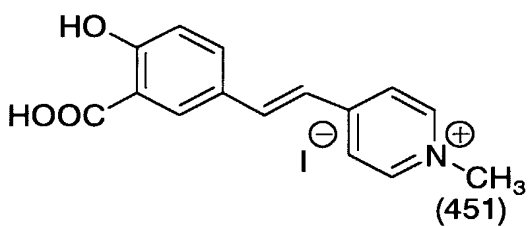
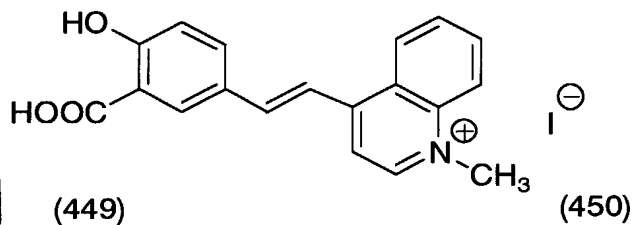
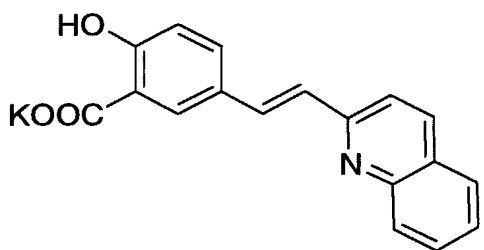
表 5

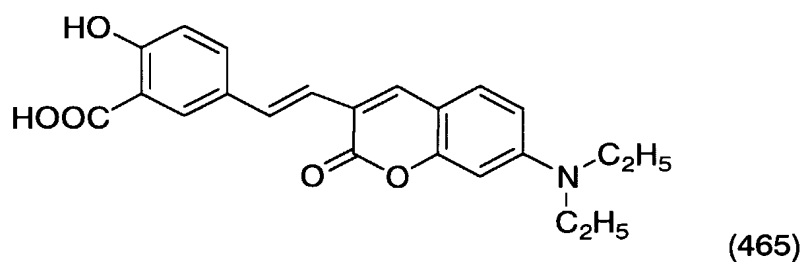
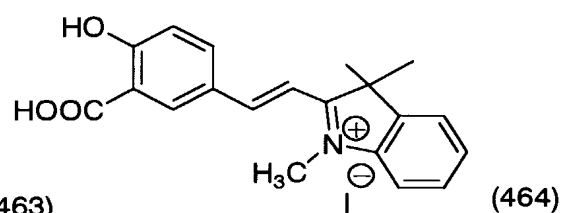
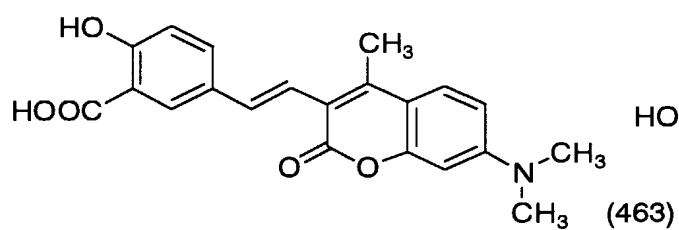
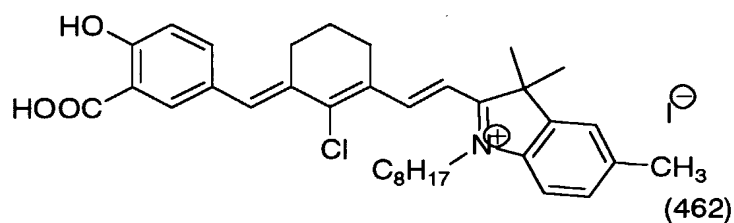
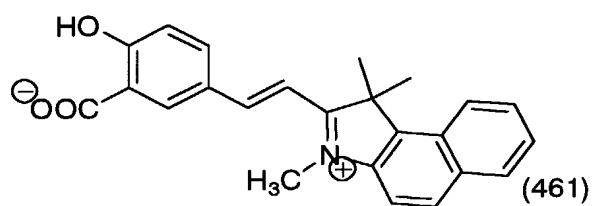
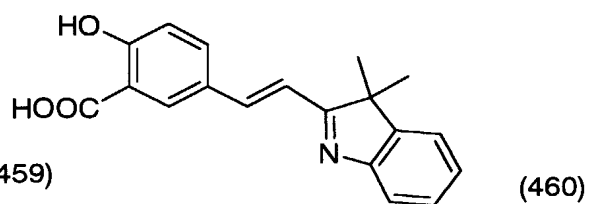
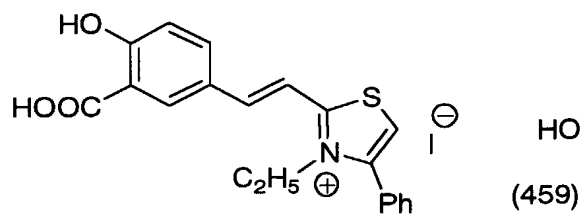
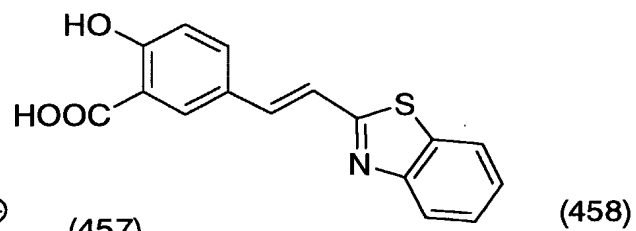
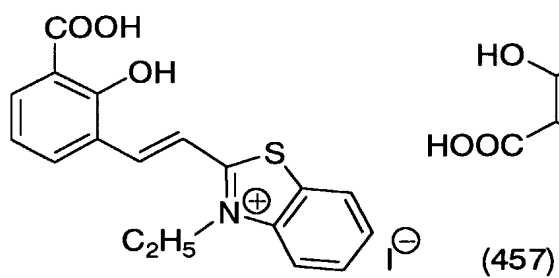
化合物	n	R10	X8	R18	R19	Z2
402	1	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I
403	1	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	ClO <sub>4</sub>
404	1	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	- (カルボン酸フリー)
405	1	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	I
406	1	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	I
407	1	COOH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
408	1	COOH	S	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>
409	1	COOH	S	CH <sub>3</sub>	H	- (カルボン酸フリー)
410	1	COOH	O	CH <sub>2</sub> COOH	H	SbF <sub>6</sub>
411	1	COOH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I
412	1	COOH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	- (カルボン酸フリー)
413	1	COOH	Se	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub>
414	2	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	- (カルボン酸フリー)

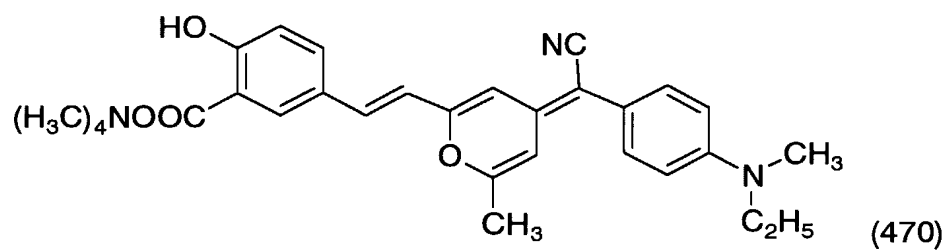
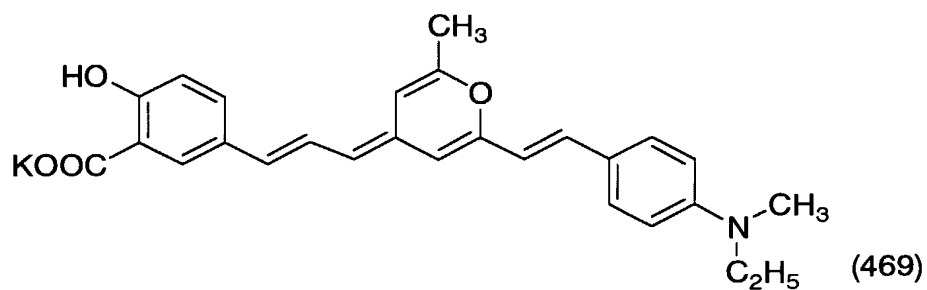
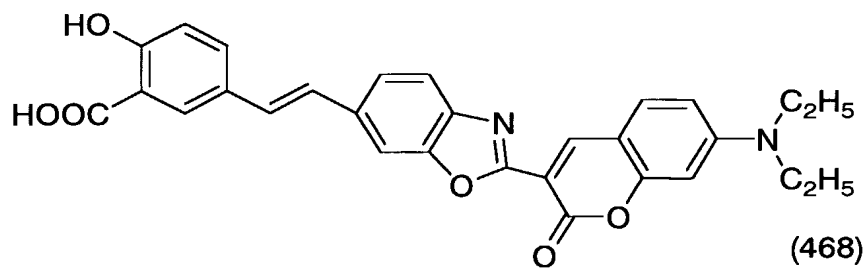
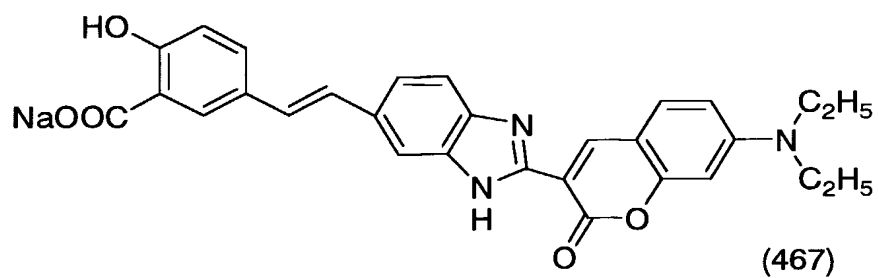
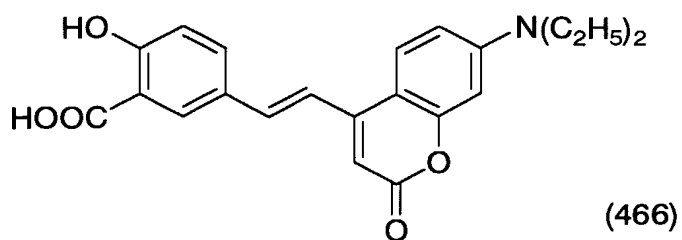
415	2	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	I
416	2	COOH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
417	2	COOH	S	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	
418	2	COOH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
419	2	COOH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I
420	3	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I
421	3	COOH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
422	3	COOH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
423	4	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	- (カルボン酸フリー)
424	4	COOH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	I
425	4	COOH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
426	4	COOH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
427	4	COOH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I
428	1	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I
429	1	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	ClO <sub>4</sub>
430	1	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	I
431	1	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	I
432	1	OH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
433	1	OH	S	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>
434	1	OH	O	CH <sub>2</sub> COOH	H	SbF <sub>6</sub>
435	1	OH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I
436	1	OH	Se	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub>
437	2	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	I
438	2	OH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
439	2	OH	S	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	
440	2	OH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
441	2	OH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I
442	3	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I
443	3	OH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>

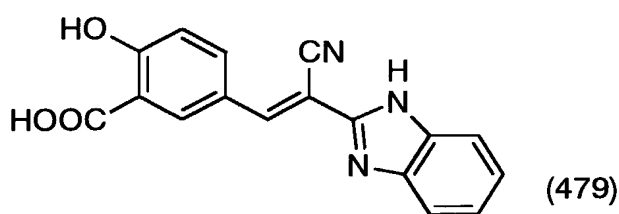
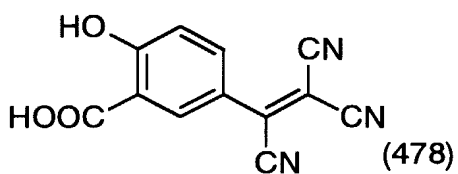
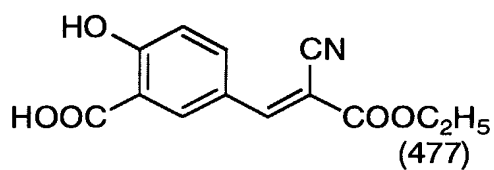
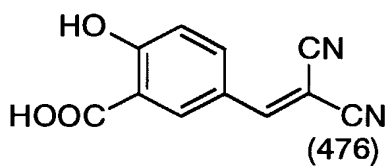
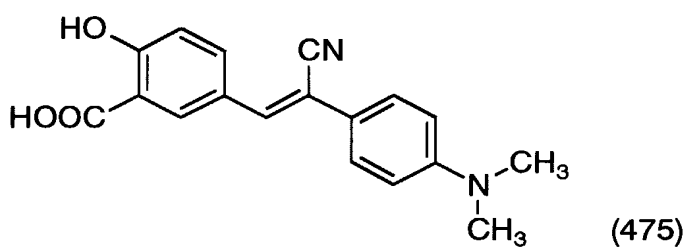
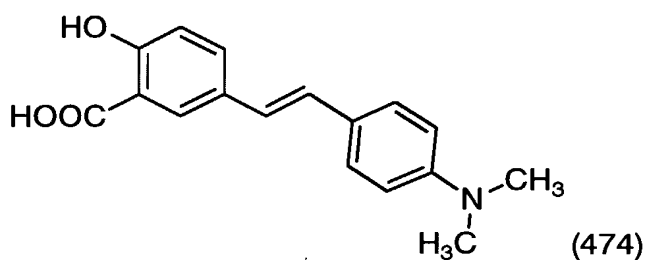
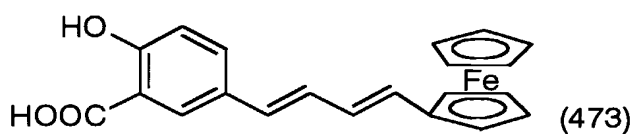
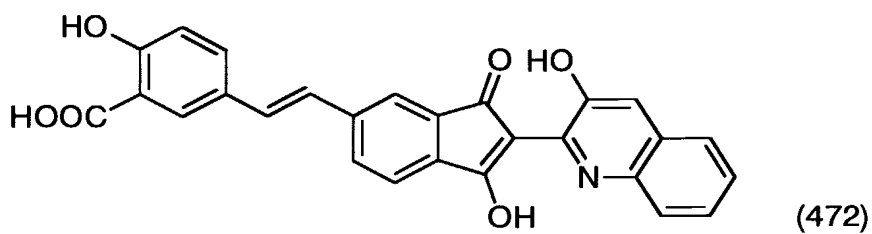
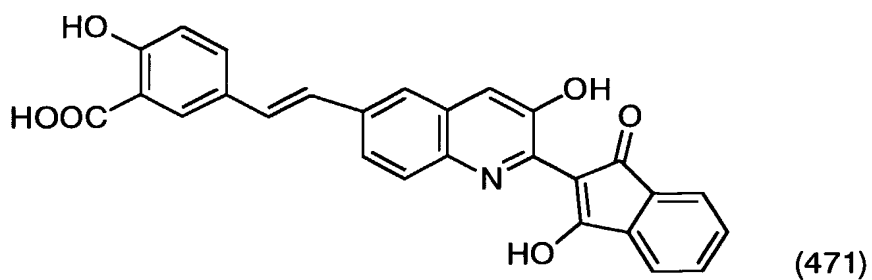
444	3	OH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
445	4	OH	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	I
446	4	OH	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	PF <sub>6</sub>
447	4	OH	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SbF <sub>6</sub>
448	4	OH	CH=CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	I

その他の例を以下に列挙する。

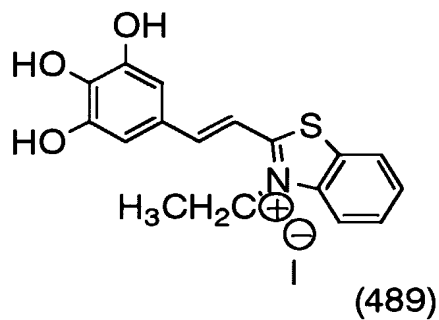
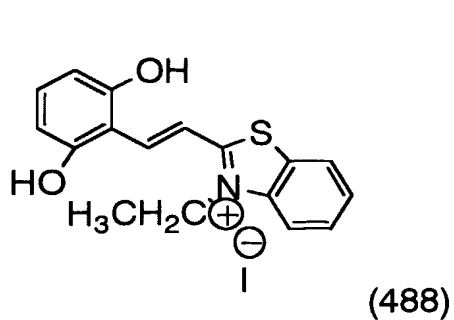
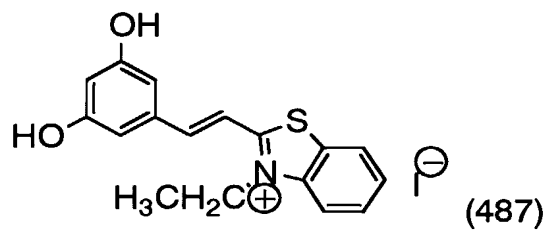
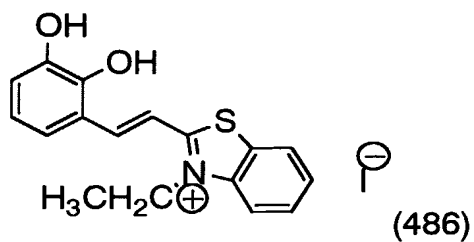
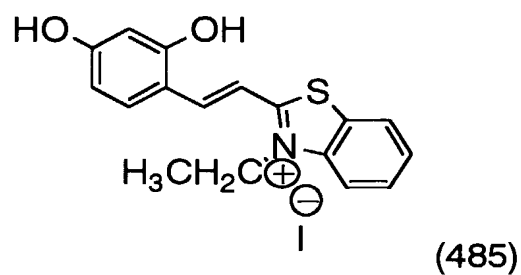
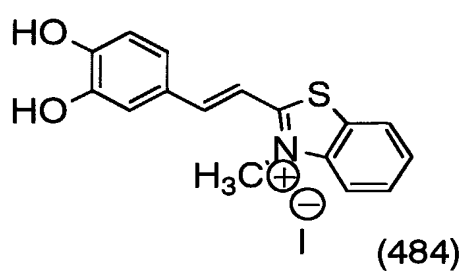
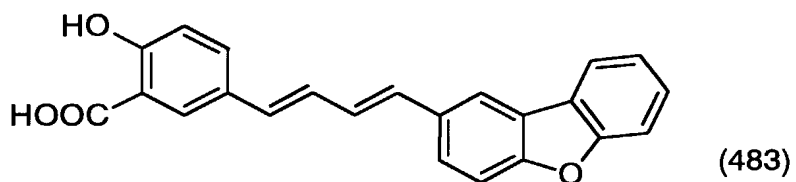
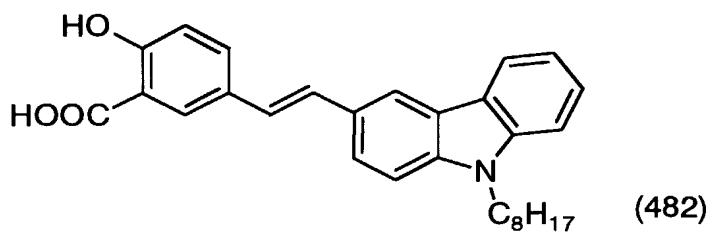
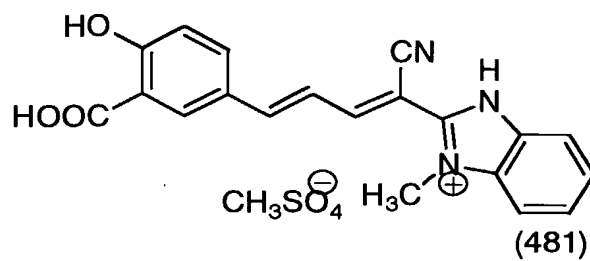
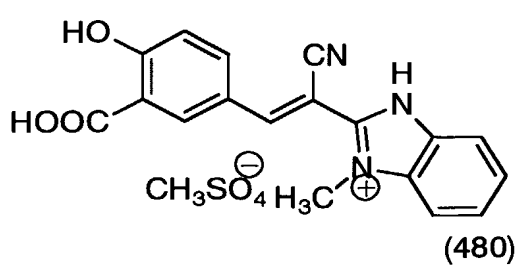


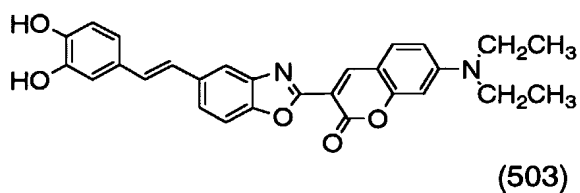
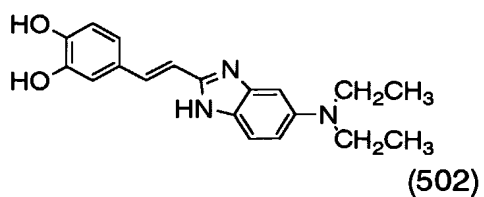
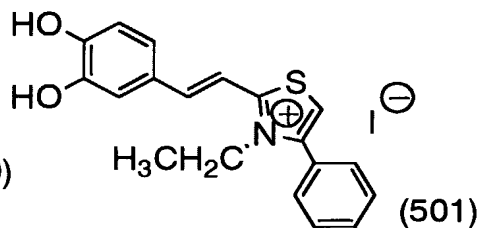
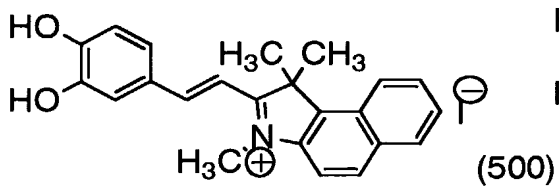
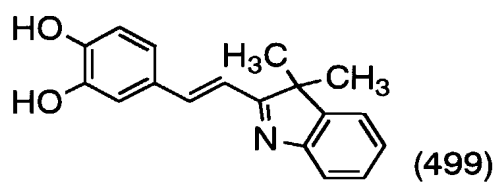
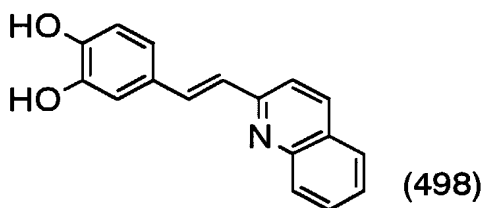
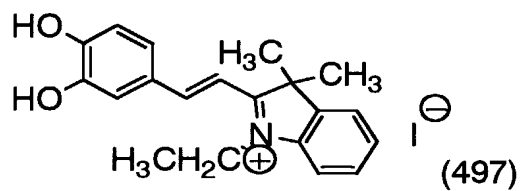
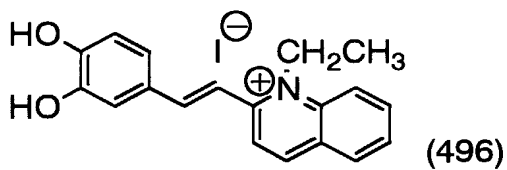
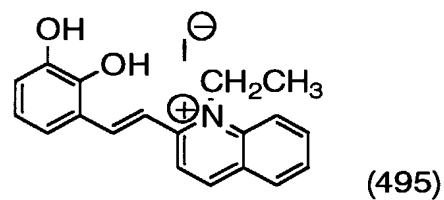
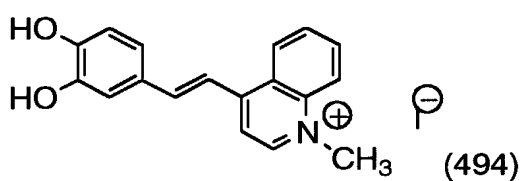
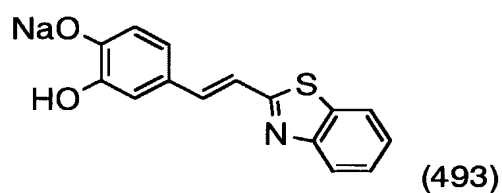
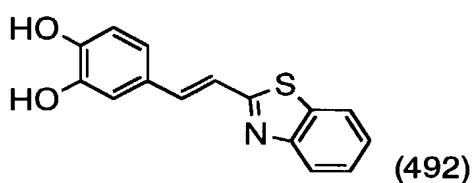
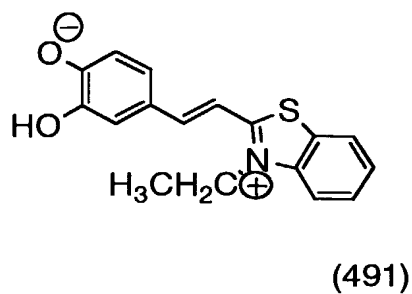
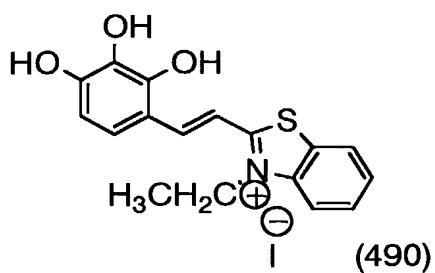


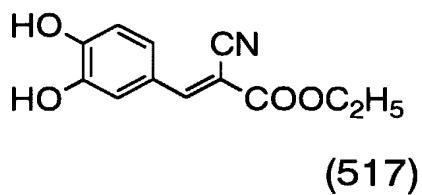
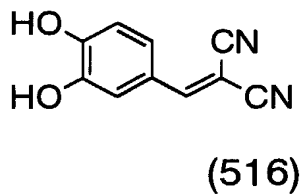
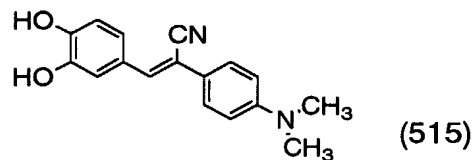
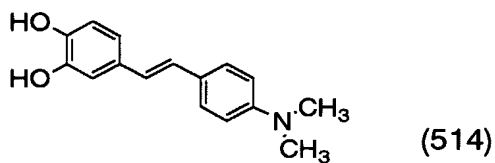
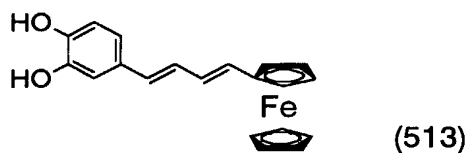
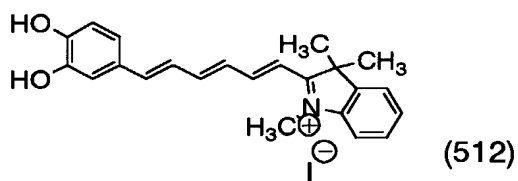
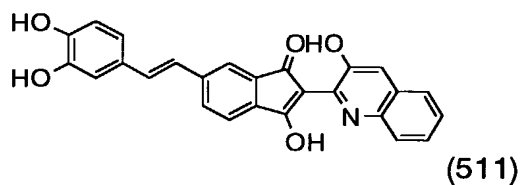
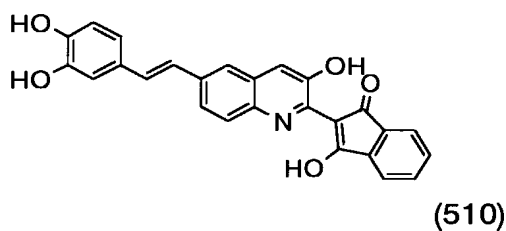
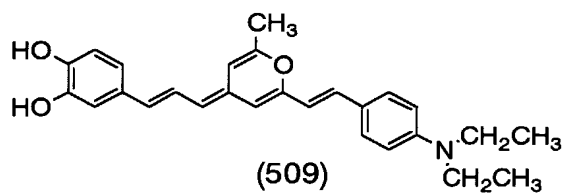
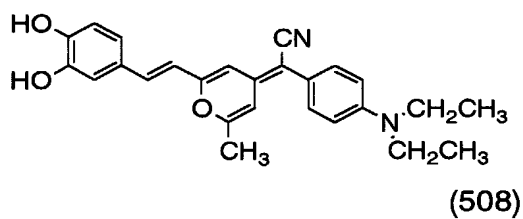
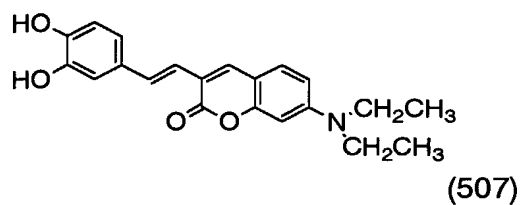
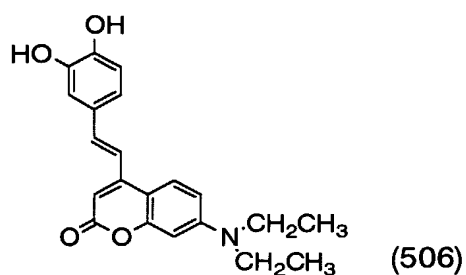
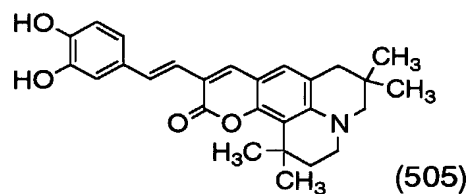
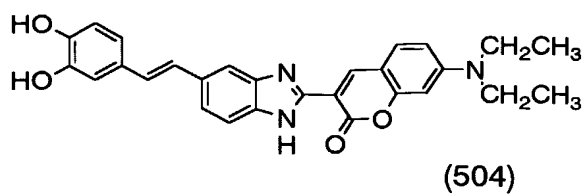


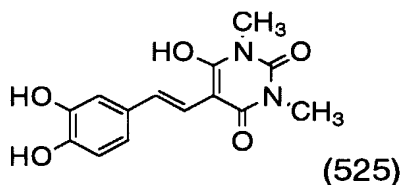
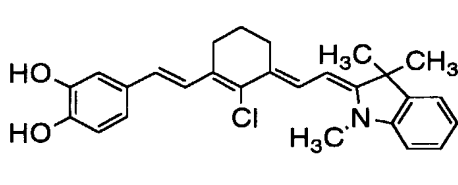
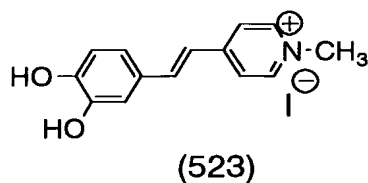
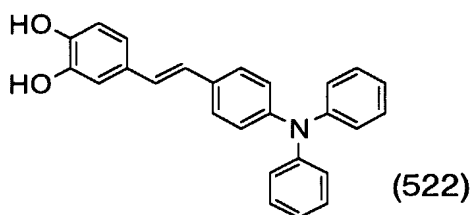
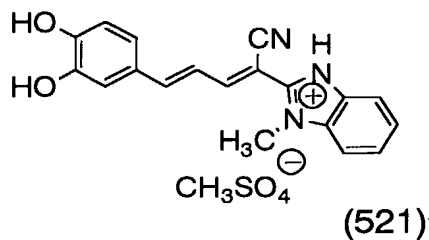
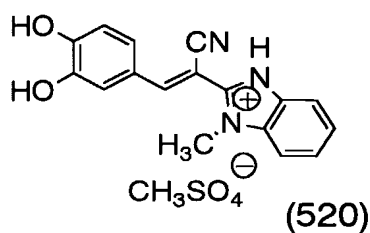
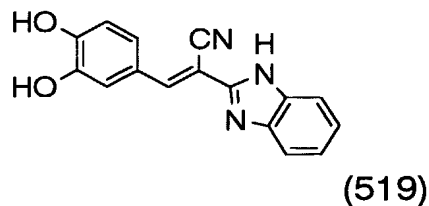
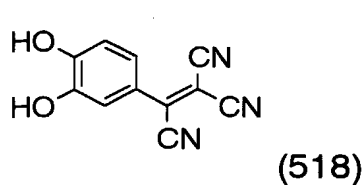




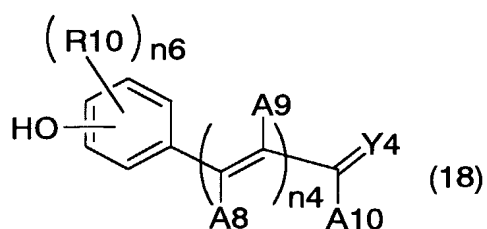








一般式（４）でその R g 4 が一般式（９）で表される化合物について詳細に説明する。この化合物は下記式（１８）で表される。



一般式（１８）において A 8、A 9 および A 1 0 はそれぞれ独立に前記した一般式（１０）の A 1、A 2 および A 3 で記載したと同じ基を挙げることができ、好ましい基も同じである。例えば、好ましいものとしては水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、シアノ基などが挙げられ、より好ましくは水素原子、置換されていてもよいアルキル基またはシアノ基である。また A 8、A 9 および A 1 0 はこのうち任意の 2 者を

用いて置換されてもよい環を形成してもよい。特に  $n_4$  が 2 以上で、A 8 と A 9 がそれぞれ複数存在する場合には任意の A 8 および任意の A 9 および A 10 を利用して、環を形成してもよい。置換基を有する場合の置換基も一般式 (10) における A 1、A 2 および A 3 の場合と同じである。

Y 4 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、および置換されていてもよい有機金属錯体残基は一般式 (16) の Y 3 の項で記載したものとおなじものが挙げられる。

Y 4 における好ましい芳香族炭化水素環または複素環としてはベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、チオフェン環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピラゾール環、ピラゾリジン環、チアゾール環、チアゾリジン環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、オキサゾリジン環、ベンゾオキサゾール環、ピラン環、クロメン環、ピロール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、インドール環、カルバゾール環、フタロシアニン環、ボルフィリン環、フェロセンなどが挙げられ、それぞれ水素化されていてもよい。さらに好ましくはインドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、クマリン環、クロメン環、ピリジン環、キノリン環などが挙げられる。またこの時の Y 4 が有してもよい置換基としては一般式 (10) における A 1、A 2 および A 3 の項で述べた脂肪族炭化水素残基、芳香族炭化水素残基または複素環残基上の置換基として記載したものが挙げられる。また Y 4 における環は環式ケトン、チオケトン形成していてもよい。Y 4 における環上の好ましい置換基としては置換してもよいアミノ基、アルキル基、アルコキシル基、アセチル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、ケトン、チオケトンが挙げられる。さらに好ましくは置換してもよいアミノ基、アルキル基、アルコキシル基、ケトン、チオケトンが挙げられる。

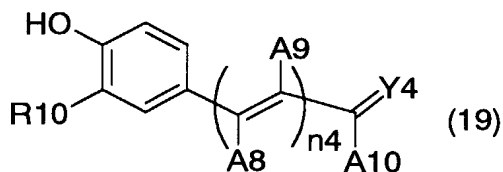
これら置換基が結合して縮合環例えば炭化水素環または複素環を形成してもよ

く、そのような環としてはロダニン環、チオオキサゾリドン環、ヒダントイン環、チオヒダントイン環、インダンジオン環、チアナフテン環、ピラゾロン環、バルビツール環、チオバルビツール環、ピリドン環などを挙げることができる。

また Y 4 が複素環等のときにその複素環が四級化されていても良く、その時に対イオンを有してもよい。具体的には特に限定はされないが、一般的なアニオンでよい。具体例としては、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸等が挙げられ、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、トルエンスルホン酸が好ましい。また対イオンではなく分子内または分子間のカルボキシル基などの酸性基により中和されていてもよい。

R 10 はカルボキシル基またはヒドロキシル基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。一般式 (18) におけるヒドロキシル基の置換位置としてはベンゼン環に結合したメチン基のパラ位にある事が好ましい。さらに下記式 (19) で示すように、R 10 のカルボキシル基またはヒドロキシル基はベンゼン環に結合したメチン基のメタ位にある事が好ましい。

また上記一般式 (18)、(19) は塩を形成してもよく、塩としては例えば一般式のヒドロキシル基またはカルボキシル基の部分が金属塩、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属などとの塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの 4 級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。



(式中、A 8、A 9、n 4、Y 4 および R 10 は一般式 (18) と同じである。)

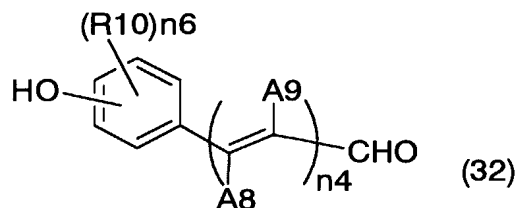
一般式 (18) で表される化合物の代表的なものとしては後記一般式 (33)、(34)、(35)、(36) および (37) で示される化合物およびその後に表示する化合物があげられる。

これらの一般式（１８）の化合物の中で好ましい化合物としては例えば一般式（３３）または（３４）が挙げられる。

より好ましい化合物としては、一般式（３３）においてR 1 0がヒドロキシル基またはカルボキシル基、n 4は0～4、好ましくは0～2、X 9が酸素原子または硫黄原子、好ましくは硫黄原子、X 1 0は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子、好ましくは硫黄原子、X 1 1は酸素原子または硫黄原子、好ましくは酸素原子、R 2 0はC 1－C 2 0アルキル基、好ましくはC 1－C 5アルキル基である化合物または一般式（３４）において、R 1 0がヒドロキシル基またはカルボキシル基、より好ましくはカルボキシル基、n 4は0～4、好ましくは0～2、より好ましくは0、X 1 2はCOまたはCS、より好ましくはCO、X 1 3は－NH－または－N（C 1－C 4アルキル）－、X 1 4はCOまたはCS、X 1 5は－NH－または－N（C 1－C 4アルキル）－、X 1 6はCOまたはCS、より好ましくはCOである化合物である。

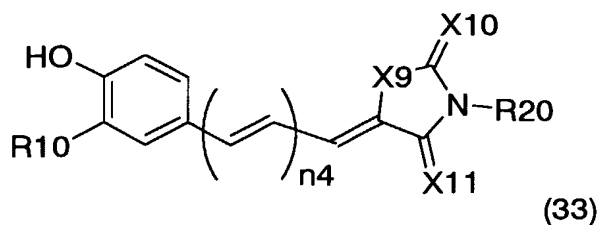
またこれら化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず良好である。

一般式（１）の化合物は例えば式（３２）のフェノール誘導体と、活性メチレンを有する環状化合物等を必要であればナトリウムエトキシド、ピペリジン、ピペラジンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールやジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒や無水酢酸などの溶媒中、20℃～120℃好ましくは50℃～80℃程度で縮合することにより得られる。



以下に化合物例を列挙する。

まずはA 8、A 9およびA 1 0が水素でY 4が6員環の化合物の例として一般式（３３）で表される化合物の具体例を表6に示す。



(式中、R 1 0、n 4 は前記と同じ意味を表す。X 9 は酸素原子または硫黄原子、X 1 0 は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子、X 1 1 は酸素原子または硫黄原子、R 2 0 は置換基を有していてもよい C 1 - C 2 0 アルキル基を示し、置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、C 1 - C 4 アルコキシ基、C 1 - C 4 アルコキシカルボニル基が挙げられる。)

表 6

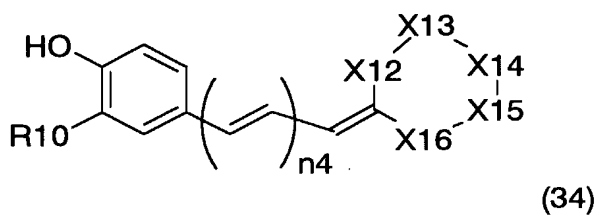
化合物	n4	R10	X9	X10	X11	R20
526	0	COOH	S	S	O	C2H5
527	0	COOH	S	S	O	C18H37
528	0	COOH	S	S	O	CH2COOH
529	0	COOH	S	S	O	Ph
530	0	COOH	NH	S	O	C2H5
531	0	COOH	O	S	O	C2H5
532	0	COOH	S	S	S	C8H17
533	0	COOH	O	S	S	C2H5
534	0	COOH	S	O	O	C4H9
535	1	COOH	S	S	O	C2H5
536	1	COOH	S	Se	O	C2H5
537	1	COOH	NC2H5	S	O	C2H5
538	1	COOH	O	S	O	C2H5
539	2	COOH	S	S	O	C5H11
540	2	COOH	NC2H5	S	O	C2H5
541	2	COOH	O	S	O	C2H4OCH3



542	3	COOH	S	S	O	C2H5
543	3	COOH	NC2H5	S	O	C2H4OH
544	4	COOH	S	S	O	C2H5
545	4	COOH	O	S	O	C2H5
546	0	OH	S	S	O	H
547	0	OH	S	S	O	CH3
548	0	OH	S	S	O	C2H5
549	0	OH	S	S	O	C2H4CN
550	0	OH	S	S	O	C2H4Cl
551	0	OH	S	S	O	C2H4OH
552	0	OH	S	S	O	C3H8
553	0	OH	S	S	O	C4H10
554	0	OH	S	S	O	C12H26
555	0	OH	S	S	O	C18H37
556	0	OH	S	S	O	CH2COOH
557	0	OH	S	S	O	CH2COOCH3
558	0	OH	S	S	O	CH2COONa
559	0	OH	S	S	O	Ph
560	0	OH	NH	S	O	C2H5
561	0	OH	NH	O	O	H
562	0	OH	NCH3	O	O	CH3
563	0	OH	NC3H8	O	O	C3H8
564	0	OH	O	S	O	C2H5
565	0	OH	S	S	S	C8H17
566	0	OH	O	S	S	C2H5
567	0	OH	S	O	O	C4H9
568	1	OH	S	S	O	C2H5
569	1	OH	S	Se	O	C2H5
570	1	OH	NC2H5	S	O	C2H5

571	1	OH	O	S	O	C2H5
572	2	OH	S	S	O	C5H11
573	2	OH	NC2H5	S	O	C2H5
574	2	OH	O	S	O	C2H4OCH3
575	3	OH	S	S	O	C2H5
576	3	OH	NC2H5	S	O	C2H4OH
577	4	OH	S	S	O	C2H5
578	4	OH	O	S	O	C2H5

A 8、A 9 および A 1 0 が水素で Y 4 が 6 員環の化合物の例として一般式 ( 3 4 ) で表される化合物の具体例を表 7 に示す。



(式中、R 1 0、n 4 は前記と同じ意味を表す。X 9 は酸素原子または硫黄原子、X 1 2 は C O または C S、X 1 3 は - N H - または - N ( C 1 - C 2 0 アルキル) - を表し、該 C 1 - C 2 0 アルキルはフェニル基で置換されていてもよい、X 1 4 は C O または C S、X 1 5 は - N H - または - N ( C 1 - C 2 0 アルキル) を表し、該 C 1 - C 2 0 アルキルはフェニル基で置換されていてもよい、X 1 6 は C O または C S を示す)

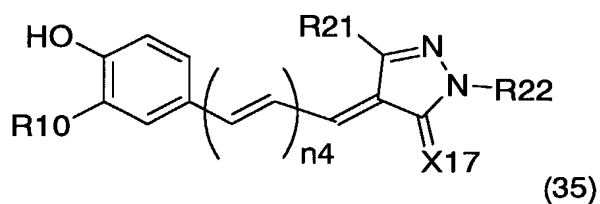
表 7

化合物	n4	R10	X12	X13	X14	X15	X16
579	0	COOH	CO	NH	CO	NH	CO
580	0	COOH	CO	NH	CS	NH	CO
581	0	COOH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
582	0	COOH	CO	NCH3	CS	NCH3	CO
583	0	COOH	CO	NH	CO	NCH3	CO

584	0	COOH	CS	NH	CS	NH	CS
585	0	COOH	CS	NCH3	CS	NCH3	CS
586	0	COOH	CO	NPh	CO	NPh	CO
587	0	COOH	CO	NPh	CS	NPh	CO
588	0	COOH	CO	NC8H17	CO	NC8H17	CO
589	0	COOH	CO	NC18H37	CO	NC18H37	CO
590	0	COOH	CO	NC2H4Ph	CO	NC2H4Ph	CO
591	1	COOH	CO	NH	CO	NH	CO
592	1	COOH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
593	1	COOH	CO	NCH3	CS	NCH3	CO
594	1	COOH	CO	NC18H37	CO	NC18H37	CO
595	2	COOH	CO	NH	CO	NCH3	CO
596	2	COOH	CO	NCH3	CO	NH3	CO
597	3	COOH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
598	4	COOH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
599	0	OH	CO	NH	CO	NH	CO
600	0	OH	CO	NH	CS	NH	CO
601	0	OH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
602	0	OH	CO	NCH3	CS	NCH3	CO
603	0	OH	CO	NH	CO	NCH3	CO
604	0	OH	CS	NH	CS	NH	CS
605	0	OH	CS	NCH3	CS	NCH3	CS
606	0	OH	CO	NPh	CO	NPh	CO
607	0	OH	CO	NPh	CS	NPh	CO
608	0	OH	CO	NC8H17	CO	NC8H17	CO
609	0	OH	CO	NC18H37	CO	NC18H37	CO
610	0	OH	CO	NC2H4Ph	CO	NC2H4Ph	CO
611	1	OH	CO	NH	CO	NH	CO
612	1	OH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO

613	1	OH	CO	NCH3	CS	NCH3	CO
614	1	OH	CO	NC18H37	CO	NC18H37	CO
615	2	OH	CO	NH	CO	NCH3	CO
616	2	OH	CO	NCH3	CO	NH3	CO
617	3	OH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO
618	4	OH	CO	NCH3	CO	NCH3	CO

A 8、A 9 および A 1 0 が水素で Y 4 が 5 員環の化合物の例として一般式 ( 3 5 ) で表される化合物の具体例を表 8 に示す。P h - C l は 4 - クロロフェニル基を表す。



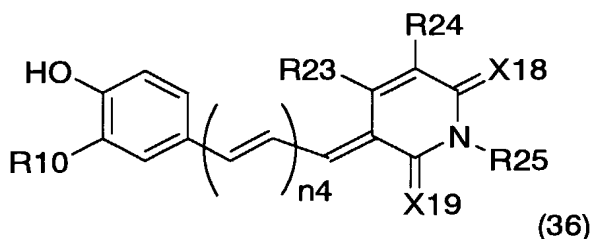
(式中、R 1 0、n 4 は前記と同じ意味を表す。X 1 7 は酸素原子または - N H -、R 2 1 はシアノ基、カルボキシル基、C 1 - C 4 アルキル基、C 1 - C 4 アルコキシカルボニル基、R 2 2 は C 1 - C 6 アルキル基、ハロゲン置換を有していてもよいフェニル基を示す)

表 8

化合物	n4	R10	X17	R21	R22
619	0	COOH	O	CH3	Ph
620	0	COOH	O	CN	C2H5
621	0	COOH	O	COOC2H5	Ph
622	0	COOH	S	COOH	C5H11
623	1	COOH	NH	CH3	Ph
624	1	COOH	O	COOCH3	Ph-Cl
625	2	COOH	O	CH3	CH3
626	2	COOH	O	CH3	Ph
627	3	COOH	O	CH3	CH3

628	4	COOH	O	CN	C2H5
629	0	OH	O	CH3	Ph
630	0	OH	O	CN	C2H5
631	0	OH	O	COOH	Ph
632	0	OH	S	COOH	C5H11
633	1	OH	NH	CH3	Ph
634	1	OH	O	COOCH3	Ph-Cl
635	2	OH	O	CH3	CH3
636	2	OH	O	CH3	Ph
637	3	OH	O	CH3	CH3
638	4	OH	O	CN	C2H5

A 8、A 9 および A 1 0 が水素で Y 4 が 6 員環の化合物の例として一般式 ( 3 6 ) で表される化合物の具体例を表 9 に示す。



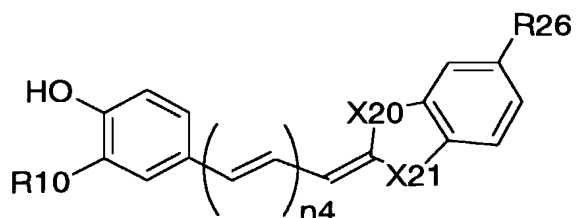
(式中、R 1 0、n 4 は前記と同じ意味を表す。X 1 8 および X 1 9 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、R 2 3 は C 1 - C 6 アルキル基、R 2 4 はシアノ基、カルボキシ基、C 1 - C 4 アルコキシカルボニル基、R 2 5 はフェニル基、置換基を有していてもよい C 1 - C 2 0 アルキル基を示し、置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、C 1 - C 4 アルコキシ基、C 1 - C 4 アルコキシカルボニル基が挙げられる。)

表 9

化合物	n4	R10	X18	X19	R23	R24	R25
639	0	COOH	O	O	CH3	CN	C2H5
640	0	COOH	O	O	CH3	CN	C18H37
641	0	COOH	O	O	CH3	COOCH3	Ph

642	0	COOH	O	O	C2H5	COOH	
C2H4COOH							
643	0	COOH	S	S	CH3	COOC2H5	C2H5OH
644	1	COOH	O	O	CH3	CN	C2H5
645	1	COOH	O	O	C4H9	CN	Ph
646	2	COOH	O	O	CH3	CN	C4H9
647	3	COOH	O	O	CH3	COOCH3	Ph
648	4	COOH	O	O	CH3	COOH	C4H8CN
649	0	OH	O	O	CH3	CN	C2H5
650	0	OH	O	O	CH3	CN	C18H37
651	0	OH	O	O	CH3	COOCH3	Ph
652	0	OH	O	O	C2H5	COOH	
C2H4COOH							
653	0	OH	O	O	CH3	CN	
CH2COOH							
654	0	OH	S	S	CH3	COOC2H5	C2H5OH
655	1	OH	O	O	CH3	CN	C2H5
656	1	OH	O	O	C4H9	CN	Ph
657	2	OH	O	O	CH3	CN	C4H9
658	3	OH	O	O	CH3	COOCH3	Ph
659	4	OH	O	O	CH3	COOH	C4H8CN

A 8、A 9 および A 1 0 が水素で Y 4 が 2 環式の化合物の例として一般式 ( 3 7 ) で表される化合物の具体例を表 1 0 に示す。



(37)

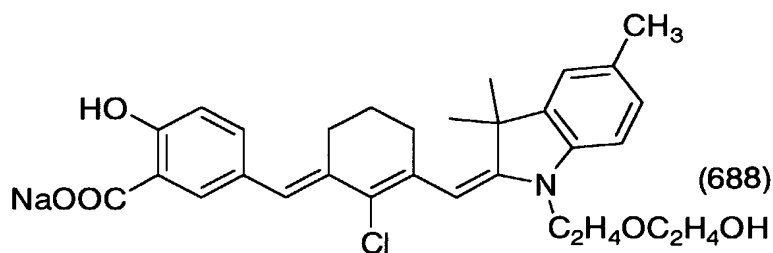
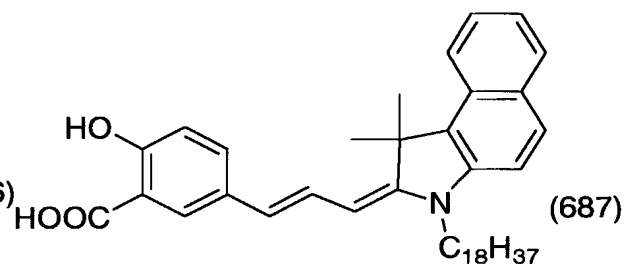
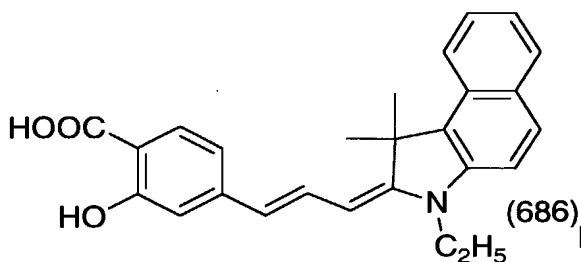
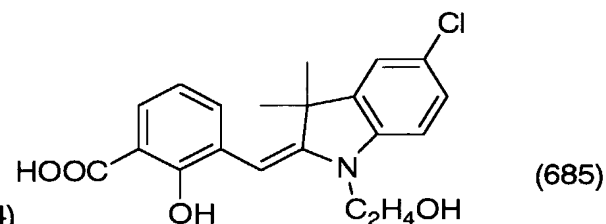
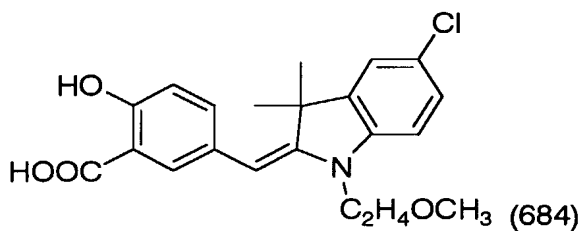
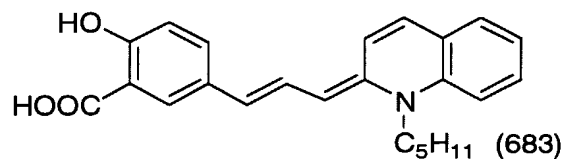
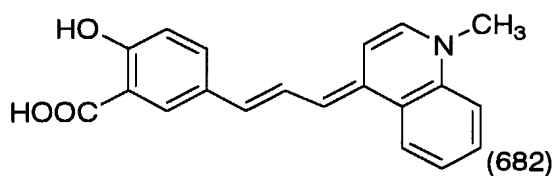
(式中、R 1 0、n 4 は前記と同じ意味を表す。X 2 0 および X 2 1 はそれぞれ独立に C O、C S、シアノ基で置換されたビニルレン基、R 2 6 は水素原子、C 1 - C 4 アルキル、モノまたはジ C 1 - C 4 アルキルアミノ基を示す。)

表 1 0

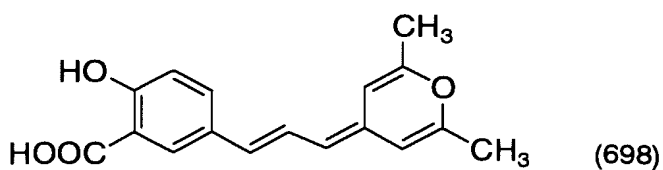
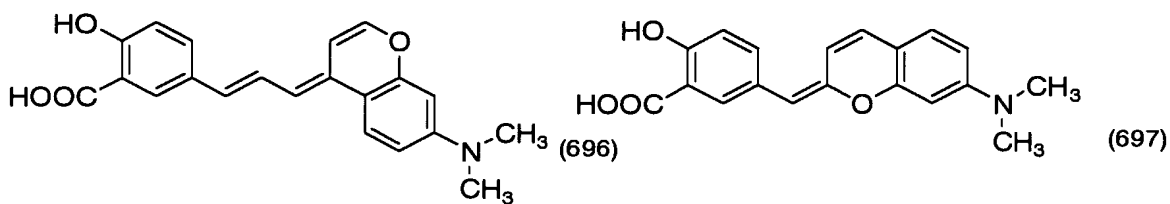
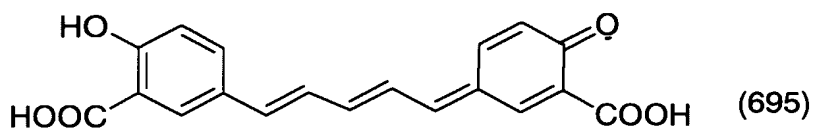
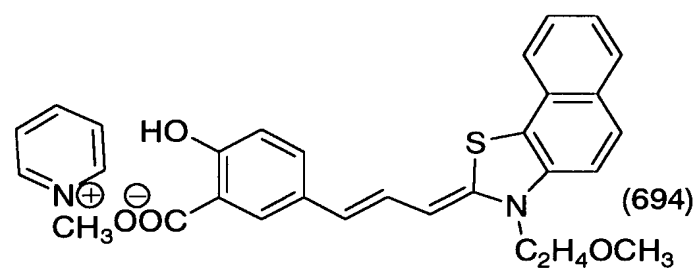
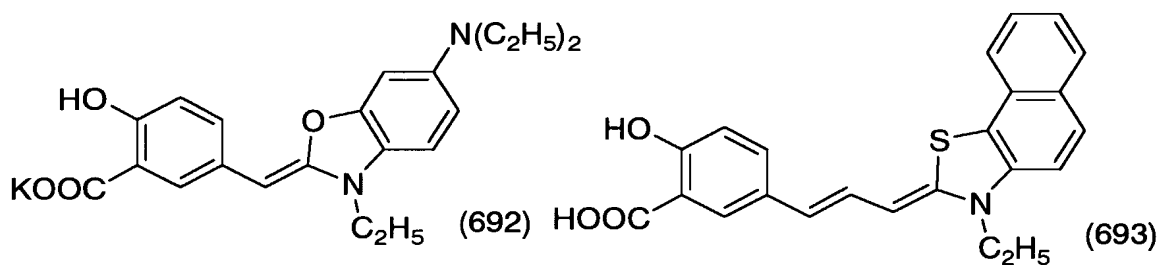
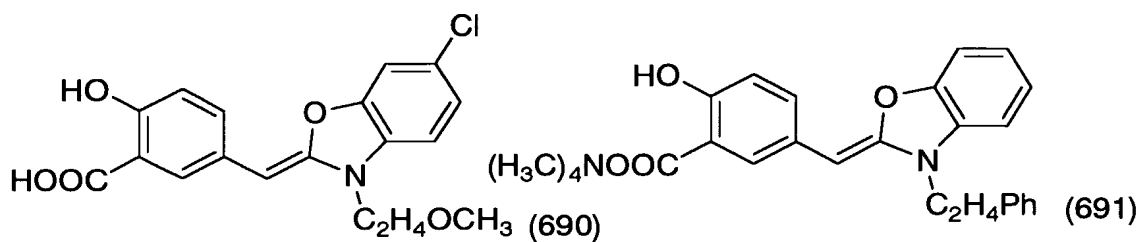
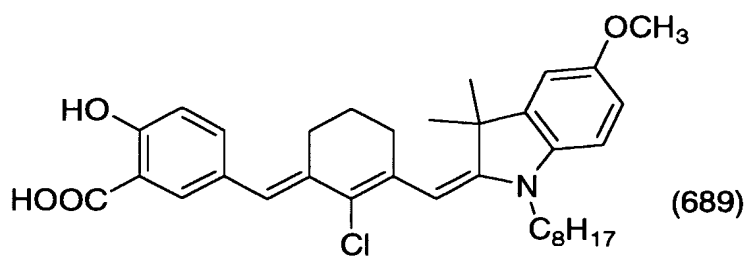
化合物	n4	R10	X20	X21	R26
660	0	COOH	CO	CO	H
661	0	COOH	S	CO	H
662	0	COOH	C=C(CN)2	SO2	H
663	1	COOH	S	CO	CH3
664	1	COOH	CO	CO	H
665	2	COOH	S	CO	H
666	2	COOH	CS	CS	H
667	3	COOH	CO	CO	N(CH3)2
668	4	COOH	S	S	CH3
669	0	OH	CO	CO	H
670	0	OH	S	CO	H
671	0	OH	NCH3	S	N(CH3)2
672	0	OH	S	NCH3	N(CH3)2
673	0	OH	CO	SO2	H
674	0	OH	CO	SO2	N(CH3)2
675	0	OH	C=C(CN)2	SO2	H
676	1	OH	S	CO	CH3
677	1	OH	CO	CO	H

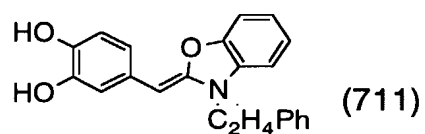
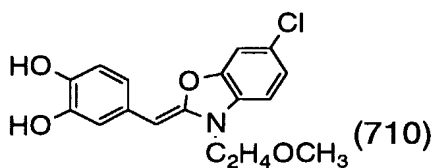
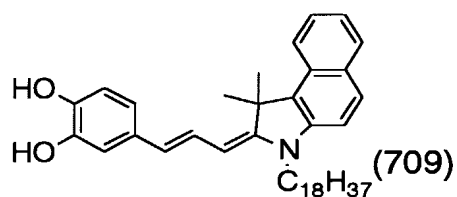
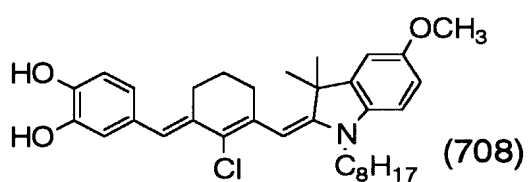
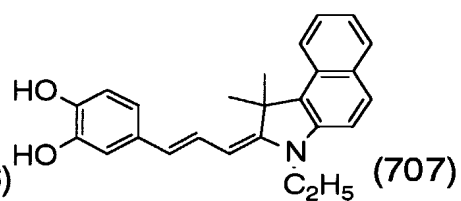
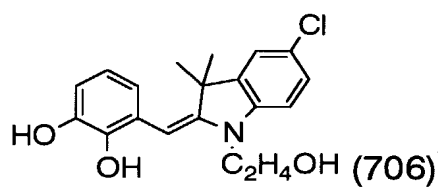
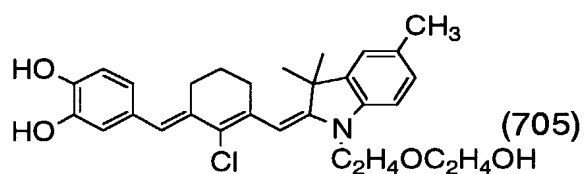
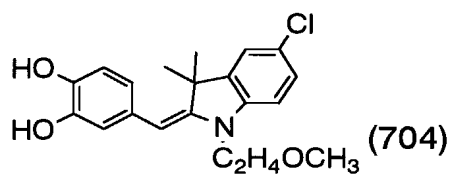
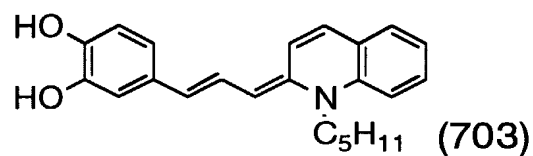
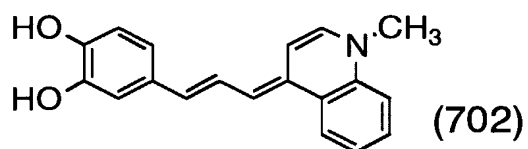
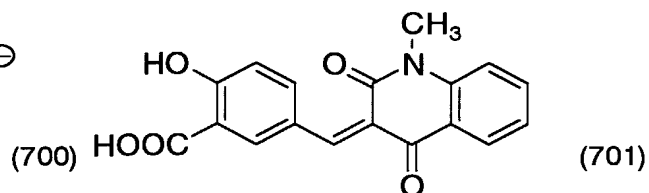
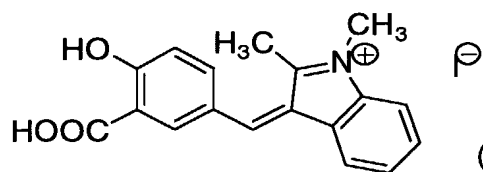
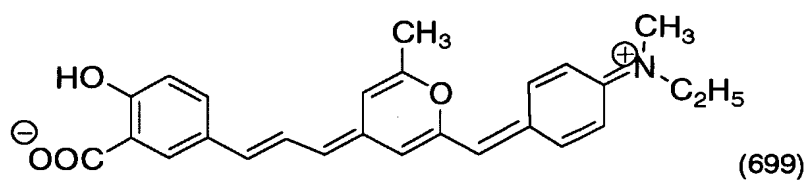
678	2	OH	S	CO	H
679	2	OH	CS	CS	H
680	3	OH	CO	CO	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
681	4	OH	S	S	CH <sub>3</sub>

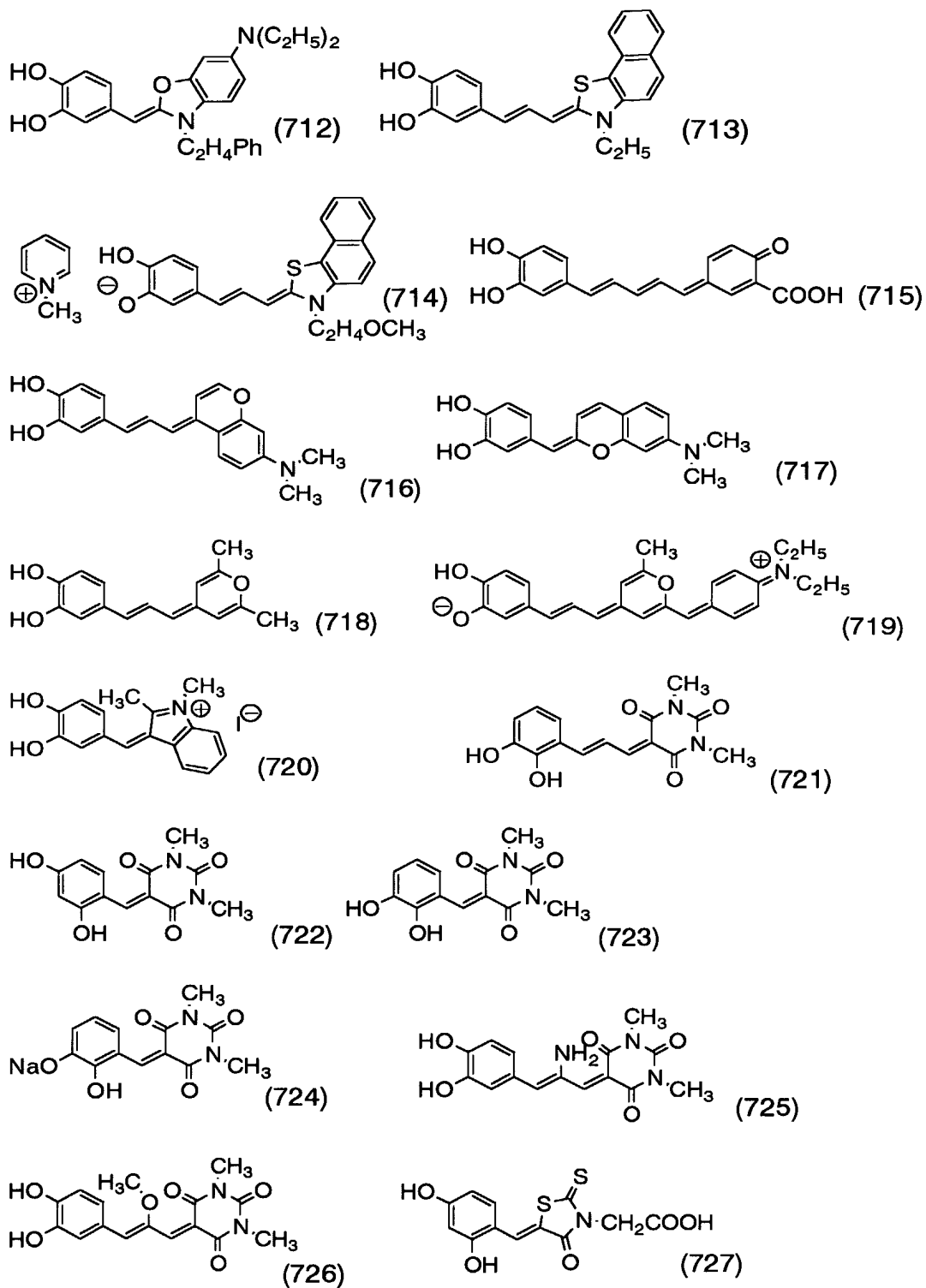
その他の具体例として以下のような構造の色素があげられる。











本発明の色素増感光電変換素子は例えば酸化物半導体微細物を用いて基板上に酸化物半導体の薄膜を製造し、次いでこの薄膜に色素を担持させたものである。

本発明で酸化物半導体の薄膜を設ける基板としては、その表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場で容易に入手可能である。具体的には、例えばガラスの表面又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモン、をドーピングした酸化スズなどの導電性金属酸化物や金、銀、銅等の金属の薄膜を設けたものを用いることができる。その導電性としては、通常  $1000\ \Omega$  以下であればよく、 $100\ \Omega$  以下のものが好ましい。

酸化物半導体の微細物、特に酸化物半導体微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、タングステン等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合して使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常  $1\sim500\text{ nm}$  で、好ましくは  $5\sim100\text{ nm}$  である。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して使用することも可能である。また酸化物半導体のナノウィスカー、ナノチューブ、ナノワイヤーなどのような微細結晶も使用可能である。

酸化物半導体薄膜は酸化物半導体微粒子を蒸着させ直接基板上に薄膜として形成する方法、基板を電極として電氣的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、半導体微粒子のスラリーを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成することによって製造することが出来る。酸化物半導体電極の性能上、スラリーを用いる方法等が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が  $1\sim200\text{ nm}$  になるように分散させることにより得られる。

スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水あるいはエタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンもしくはヘキサン等の炭化水素等の有機溶媒が用いられ、これらは混合して用いても良く、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくす

るという点で好ましい。

スラリーを塗布した基板の焼成温度は通常 300℃以上、好ましくは 400℃以上で、かつ上限はおおむね基材の融点（軟化点）以下であり、通常上限は 900℃であり、好ましくは 600℃以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね 4 時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常 1～200 μm で好ましくは 5～50 μm である。

酸化物半導体薄膜に 2 次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタントートキサイド、n-ジブチルルージアセチルスズ等が挙げられ、そのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液が用いられる。

次に酸化物半導体薄膜に色素を担持させる方法について説明する。前記の色素を担持させる方法としては、色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあっては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に基板上に作成した半導体薄膜を浸す。浸漬時間はおおむね常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は 1 時間から 48 時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶液の色素濃度は通常  $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$  が良く、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$  である。この様にして色素で増感した酸化物半導体微粒子薄膜の光電変換素子が得られる。

担持する色素は 1 種類でもよいし、2 種類以上混合してもよい。混合する場合は本発明の色素同士でもよいし、他の部分構造（1）を有さない色素（金属錯体色素であってもよい）を混合してもよい。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を用いることが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。3 種類以上の色素を混合利用することで更に最適な太陽電池の作成

も可能になる。混合利用する金属錯体色素の例としては特に制限は無いが J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) や特開 2 0 0 0 - 2 6 4 8 7 に示されているルテニウムビピリジル錯体やフタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系などのメチン系色素や、キサンテン系、アゾ系、アンスラキノン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン等のメチン系色素が挙げられる。混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素により最適化されるが、一般的に等モルずつの混合から、1つの色素につき10%モル程度以上使用するのが好ましい。混合色素を混合溶解若しくは分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子薄膜に色素を吸着させる場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。

酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものはコール酸、ポリエチレンオキサイド等である。また色素を担持させた後、4-tert-ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体電極表面を処理してもよい。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

本発明の太陽電池は上記酸化物半導体薄膜に色素を担持させた光電変換素子電極と対極とレドックス電解質または正孔輸送材料から構成される。レドックス電解質は酸化還元対を溶媒中に溶解させた溶液や、ポリマーマトリックスに含浸させたゲル電解質、また溶融塩のような固体電解質であってもよい。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ポリフェニレンなどのディスコティック液晶相を用いる物などが挙げられる。用いる対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス、もしくは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗

り付けたものが用いうる。

本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール－アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等の芳香族酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物－ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム塩等があげられる。

また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1,3-ジオキソラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサジリジン-2-オン、スルホラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メトキシオキサジリジン-2-オン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いてもよ

い。ゲル電解質の場合はマトリックスとして、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂などを使用したものが挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常 0.01 ~ 99 重量%で好ましくは 0.1 ~ 90 重量%程度である。

本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体薄膜に色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより本発明の太陽電池が得られる。

## 実施例

以下に実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

### 合成例 1

1-フェニル-3-カルボキシ-5-ピラゾロンを2部と4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド1.7部をエタノール20部に混ぜ、ここにピペラジン無水物0.2部を添加する。還流で2時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物(1)を2.2部得た。

吸収極大(エタノール) : 506 nm

### 合成例 2

1-フェニル-3-カルボキシ-5-ピラゾロンを2部と4-(ジメチルアミノ)シンナムアルデヒド2部をエタノール20部に混ぜ、ここにピペラジン無水物0.2部を添加する。還流で2時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物(35)を2.3部得た。

吸収極大(エタノール) : 556 nm

### 合成例 3



1-フェニル-3-カルボキシ-5-ピラゾロン 1 部と 4-ジフェニルアミノシンナムアルデヒド 1.5 部をエタノール 10 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (36) を 1.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 506 nm

#### 合成例 4

1-カルボキシメチル-3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-2-ピリドン 2.4 部と 4-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド 1.1 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (100) を 2.9 部得た。

吸収極大(エタノール) : 538 nm

#### 合成例 5

1-カルボキシメチル-3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-2-ピリドン 2.4 部と 4-(ジメチルアミノ)シンナムアルデヒド 1.4 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (103) を 2.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 556 nm

#### 合成例 6

ロダニン 2 部と 4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド 2 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (213) を 3 部得た。

吸収極大(エタノール) : 457 nm

発光極大(エタノール) : 547 nm

## 合成例 7

ロダニン 2 部と 4 - (ジメチルアミノ) シンナムアルデヒド 2.5 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (234) を 3.3 部得た。

吸収極大(エタノール) : 481 nm

## 合成例 8

ロダニン-3-酢酸 1.2 部と 4 - (ジメチルアミノ) ベンズアルデヒド 1 部をエタノール 10 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (199) を 1.3 部得た。

吸収極大(エタノール) : 465 nm

発光極大(エタノール) : 549 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d6-DMSO):3.05 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 4.60 (s, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 6.86 (d, arom, 2H), 7.52 (d, arom, 2H), 7.73 (s, =CH-, 1H)

## 合成例 9

ロダニン-3-酢酸 2 部と 4 - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒド 1.7 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (200) を 2.5 部得た。

吸収極大(エタノール) : 472 nm

発光極大(エタノール) : 544 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d6-DMSO):1.13 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 3.43 (t, (CH<sub>2</sub>), 4H), 4.49 (s, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 6.83 (d, arom, 2H), 7.48 (d, arom, 2H), 7.68 (s, =CH-, 1H)

## 合成例 10

ロダニン-3-酢酸 1 部と 4-(ジメチルアミノ)シンナムアルデヒド 0.9 部をエタノール 10 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (225) を 1.1 部得た。吸収極大(エタノール) : 488 nm

#### 合成例 1 1

ロダニン-3-酢酸 5 部と 4-(ジエチルアミノ)サリチルアルデヒド 4.8 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.8 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (207) を 7.1 部得た。吸収極大(エタノール) : 479 nm

発光極大(エタノール) : 544 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d6-DMSO):1.13 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 3.40 (t, (CH<sub>2</sub>), 4H), 4.50 (s, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 6.22 (s, arom, 1H), 6.42 (d, arom, 1H), 7.18 (d, arom, 1H), 7.95 (s, =CH-, 1H)

#### 合成例 1 2

ロダニン-3-酢酸 2.4 部と 4-モルホリルノベンズアルデヒド 2 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (270) を 3.2 部得た。

吸収極大(エタノール) : 440 nm

発光極大(エタノール) : 537 nm

#### 合成例 1 3

ロダニン-3-酢酸 2.3 部と 2,4,6-トリメトキシベンズアルデヒド 2 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (260) を 3.4 部得た。

吸収極大(エタノール) : 410 nm

発光極大(エタノール) : 469 nm

#### 合成例 14

ロダニン-3-酢酸 1.5 部と 9-ホルミル-8-ヒドロキシ-1,1,7,7-テトラメチルジュロリジン 2 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (257) を 3.1 部得た。

吸収極大(エタノール) : 502 nm

発光極大(エタノール) : 569 nm

#### 合成例 15

ロダニン-3-酢酸 3 部と 4-(ジメチルアミノ)ナフトアルデヒド 2 部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (274) を 3.4 部得た。

吸収極大(エタノール) : 445 nm

発光極大(エタノール) : 574 nm

#### 合成例 16

ロダニン-3-酢酸 1 部と 4-(ジ-n-ブチルアミノ)ベンズアルデヒド 1.2 部をエタノール 10 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (210) を 2.3 部得た。

吸収極大(エタノール) : 466 nm

#### 合成例 17

ロダニン-3-酢酸 1.3 部と 4-(ジベンジルアミノ)ベンズアルデヒド 2

部をエタノール 20 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.2 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (268) を 2.3 部得た。

吸収極大(エタノール) : 466 nm

発光極大(エタノール) : 540 nm

#### 合成例 18

ロダニン-3-酢酸 1.3 部と 4-(ジオクチルアミノ)ベンズアルデヒド 2 部を n-ブタノール 15 部に混ぜ、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノール：ブタノール混合溶媒で再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (203) を 1.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 470 nm

発光極大(エタノール) : 541 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:CDCl<sub>3</sub>):0.90 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.2-1.7 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, 24H), 3.30 (t, N-CH<sub>2</sub>-, 4H), 4.70 (s, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 6.63 (d, arom, 2H), 7.50 (d, arom, 2H), 8.62 (s, =CH-, 1H)

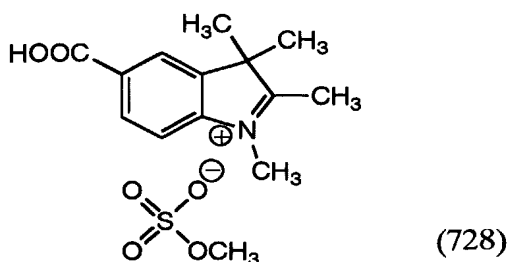
#### 合成例 19

下記化合物 (728) 3 部と 4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド 1.5 部をエタノール 20 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 30 部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液 4 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (296) を 3.2 部得た。

吸収極大(エタノール) : 559 nm

発光極大(エタノール) : 603 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d<sub>6</sub>-DMSO):1.79 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 3.20 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 3.95 (s, N-CH<sub>3</sub>, 3H), 6.92 (d, arom, 2H), 7.26 (d, =CH-, 1H), 7.76 (s, arom, 1H), 8.08-8.18 (m, arom, 3H), 8.31 (s, arom, 1H), 8.40 (d, =CH-, 1H)



## 合成例 20

化合物 (728) 1 部と 4- (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒド 1.5 部をエタノール 20 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 30 部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液 3 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (295) を 1.9 部得た。

吸収極大(エタノール) : 572 nm

## 合成例 21

化合物 (728) 1 部と 4- (ジメチルアミノ) シンナムアルデヒド 0.9 部をエタノール 20 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 30 部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液 3 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (333) を 1.1 部得た。

吸収極大(エタノール) : 639 nm

発光極大(エタノール) : 703 nm

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d6-DMSO):1.75 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 3.12 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 3.87 (s, N-CH<sub>3</sub>, 3H), 6.86 (d, arom, 2H), 6.93 (d, =CH-, 1H), 7.31 (dd, =CH-, 1H), 7.62 (d, arom, 2H), 7.79 (d, arom, 1H), 7.84 (d, =CH-, 1H), 8.12 (d, arom, 1H), 8.10 (s, arom, 1H), 8.39 (dd, =CH-, 1H)

## 合成例 2 2

化合物 (7 2 8) 1 部と 4 - (ジフェニルアミノ) シンナムアルデヒド 0 . 8 部をエタノール 2 0 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 3 0 部にこれを溶解し、5 5 % ヨウ化水素酸水溶液 3 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (3 3 1) を 1 . 0 部得た。

吸収極大(エタノール) : 6 1 0 n m

発光極大(エタノール) : 7 2 7 n m

## 合成例 2 3

化合物 (7 2 8) 1 部と 4 - (ジエチルアミノ) サリチルアルデヒド 0 . 6 部をエタノール 1 5 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 3 0 g にこれを溶解し、5 5 % ヨウ化水素酸水溶液 3 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (3 1 2) を 1 . 1 部得た。

吸収極大(エタノール) : 5 6 2 n m

<sup>1</sup>H-NMR(ppm:d6-DMSO):1.18 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.72 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 3.53 (q, N-CH<sub>2</sub>-, 4H), 3.81 (s, N-CH<sub>3</sub>, 3H), 6.23 (s, arom, 1H), 6.58 (d, arom, 1H), 7.15 (d, =CH-, 1H), 7.66 (d, arom, 1H), 8.02 (d, arom, 1H), 8.08 (d, arom, 1H), 8.24 (s, arom, 1H), 8.46 (d, =CH-, 1H)

## 合成例 2 4

化合物 (7 2 8) 2 部と 4 - モルホルルノベンズアルデヒド 1 部をエタノール 2 0 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 3 0 部にこれを溶解し、5 5 % ヨウ化水素酸水溶液 3 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタ

ノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物（363）を0.9部得た。

吸収極大(エタノール)：552 nm

発光極大(エタノール)：606 nm

#### 合成例 25

化合物（728）1部と2, 4, 6-トリメトキシベンズアルデヒド1部をエタノール20部に混ぜ、還流で2時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール30部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液3部を更に添加した。1時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物（362）を1.3部得た。

吸収極大(エタノール)：472 nm

発光極大(エタノール)：526 nm

#### 合成例 26

化合物（728）1部と9-ホルミル-8-ヒドロキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチルジュロリジン1部を無水酢酸10部に混ぜ、還流で2時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール30gにこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液3部を更に添加した。1時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物（357）を1.1部得た。

吸収極大(エタノール)：592 nm

#### 合成例 27

化合物（728）3.6部と4-(ジメチルアミノ)ナフトアルデヒド2部をエタノール30部に混ぜ、還流で2時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール50部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液5部を更に添加した。1時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物（364）を3.



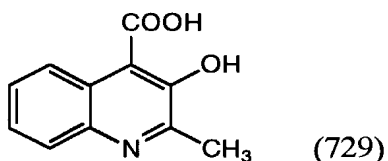
5 部得た。

吸収極大(エタノール) : 6 2 1 n m

#### 合成例 2 8

下記化合物 ( 7 2 9 ) 1 部と 4 - (ジメチルアミノ) ベンズアルデヒド 0 . 9 部をエタノール 1 0 部に混ぜ、さらにピペラジン無水物 0 . 1 部を加え、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 ( 3 7 1 ) を 0 . 8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 5 3 7 n m



#### 合成例 2 9

化合物 ( 7 2 9 ) 1 部と 4 - (ジフェニルアミノ) ベンズアルデヒド 1 . 5 部をエタノール 1 5 部に混ぜ、さらにピペラジン無水物 0 . 1 部を加え、還流で 4 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 ( 3 7 3 ) を 1 . 1 部得た。

吸収極大(エタノール) : 5 3 1 n m

#### 合成例 3 0

5 - ホルミルサリチル酸 1 . 7 部とメチル硫酸 = 1 , 2 , 3 , 3 - テトラメチルインドレニウム 3 . 5 部をエタノール 1 5 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 3 0 部にこれを溶解し、5 5 % ヨウ化水素酸水溶液 5 部を更に添加した。1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 ( 4 0 2 ) を 3 . 8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 450 nm

### 合成例 3 1

5-ホルミルサリチル酸 1.7 部とメチル硫酸 = 1, 2, 3, 3-テトラメチル-5-カルボキシインドレニウム 3.5 部をエタノール 15 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール 30 部にこれを溶解し、55%ヨウ化水素酸水溶液 5 部を更に添加した。

1 時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (406) を 3.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 446 nm

### 合成例 3 2

5-ホルミルサリチル酸 2.5 部とメチル硫酸 = 6-クロロ-2, 3-ジメチルベンゾチアゾール 7 部をエタノール 50 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (408) を 1.5 部得た。

吸収極大(メタノール) : 441 nm

### 合成例 3 3

5-ホルミルサリチル酸 0.5 部とキナルジンエチオジド 1 部をエタノール 10 部に加え、還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで最沈殿、再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (411) を 0.4 部得た。

吸収極大(エタノール) : 434 nm

### 合成例 3 4

5-ホルミルサリチル酸 1.7 部と 1, 4-ジメチルピリジニウムヨウダイド 1 部をエタノール 15 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得ら

れた固体を濾過、洗浄、乾燥し化合物（４５１）を１．９部得た。

吸収極大(エタノール)：４３３ nm

#### 合成例 3 5

５－ホルミルサリチル酸２部と２－メチルベンゾチアゾール２．２部をエタノール５０部に加え、ここにピペラジン無水物１部を添加する。還流で２時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールなどで最沈殿、再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物（４５８）を３部得た。

吸収極大(メタノール)：２９７ nm

#### 合成例 3 6

５－ホルミルサリチル酸３部とマロノニトリル１．５部をエタノール７０部に加え、ここにピペラジン無水物１部を添加する。還流で２時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールなどで最沈殿、再結晶した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物（４７６）を２．５部得た。

吸収極大(メタノール)：４１６ nm

#### 合成例 3 7

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド１．４部と化合物（７２８）３．６部をエタノール３０部に混ぜ、還流で２時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄した。次いでエタノール３０部にこれを溶解し、５５％ヨウ化水素酸水溶液５部を更に添加した。１時間静置後、析出した固体を濾過、洗浄、乾燥し、エタノールで再結晶後、再び、濾過、洗浄、乾燥し化合物（４３１）を４．３部得た。

吸収極大(エタノール)：４９０ nm

#### 合成例 3 8

３，４－ジヒドロキシベンズアルデヒド１．５部と１－エチルー２，３，３－トリメチルインドレニウムヨーダイド３部をエタノール５０部に溶解し、ここに

ピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (497) を 3.9 部得た。

吸収極大(メタノール) : 468 nm

#### 合成例 39

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.5 部と 1,2-ジメチルベンゾチアゾリウムヨウダイド 4 部をエタノール 50 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (484) を 4.5 部得た。

吸収極大(メタノール) : 450 nm

#### 合成例 40

3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.5 部と 1,4-ジメチルピリジニウムヨウダイド 2.8 部エタノール 50 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (523) を 3.8 部得た。

吸収極大(メタノール) : 417 nm

#### 合成例 41

5-ホルミルサリチル酸 3 部と 3-エチルロダニン 3.5 部をエタノール 100 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (526) を 2.5 部得た。

吸収極大(メタノール) : 452 nm

#### 合成例 42

5-ホルミルサリチル酸 5 部とチオバルビツール酸 6.5 部をエタノール 100 部に加え、還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶を繰り返した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (580) を 5.4 部得た。

吸収極大(メタノール) : 398 nm

#### 合成例 43

5-ホルミルサリチル酸 1 部と 1,3-ジメチルバルビツール酸 1.5 部をエタノール 100 部に加え、還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶を繰り返した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (581) を 1.4 部得た。

吸収極大(メタノール) : 444 nm

#### 合成例 44

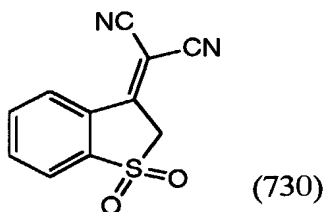
5-ホルミルサリチル酸 1.7 部と 1,3-ジフェニルチオバルビツール酸 3 部をエタノール 20 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し化合物 (587) を 3.5 部得た。

吸収極大(エタノール) : 450 nm

#### 合成例 45

5-ホルミルサリチル酸 1.7 部と下記化合物 (730) 2.6 部をエタノール 25 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し化合物 (662) を 3.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 422 nm



## 合成例 4 6

3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 6. 8 部と 1, 3-ジメチルバルビツール酸 5 部をエタノール 1 0 0 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (6 0 1) を 1 0. 5 部得た。

吸収極大(メタノール) : 4 0 4 n m

## 合成例 4 7

3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1. 4 部と化合物 (7 3 0) 2. 6 部をエタノール 1 5 部に混ぜ、還流で 2 時間反応させた。その後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し化合物 (6 7 5) を 1. 1 部得た。

吸収極大(エタノール) : 4 9 6 n m

## 合成例 4 8

2, 3-ジヒドロキシベンズアルデヒド 6. 8 部と 1, 3-ジメチルバルビツール酸 5 部をエタノール 1 0 0 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (7 2 3) を 1 0. 1 部得た。

吸収極大(メタノール) : 3 6 3 n m

## 合成例 4 9

2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 6. 8 部と 1, 3-ジメチルバルビツール酸 5 部をエタノール 1 0 0 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (7 2 2) を 9. 8 部得た。

吸収極大(メタノール) : 417 nm

#### 合成例 50

2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.4 部とロダニン-3-酢酸 2 部をエタノール 100 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 1 部を添加する。還流で 1 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (727) を 2.6 部得た。

吸収極大(メタノール) : 425 nm

#### 実施例

色素を  $3 \times 10^{-4}$  M になるようにエタノールに溶解した。この溶液中に多孔質基板 (日本アエロジル社製、チタニウムジオキサイド P-25 を硝酸水溶液中、分散処理し、これを透明導電性ガラス電極上に厚さ  $50 \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $450^\circ\text{C}$  で 30 分間焼成した半導体薄膜電極) を室温で一晩浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄し、乾燥させ、色素増感した半導体薄膜の光電変換素子を得た。

実施例 1、3、9、10、29、30、34、35、38、39、40、44、49、52、54、56、57、59、60、67、69、70、71、75、79、82 及び 83 については表 11 に示す色素 1 種類を用いて上記濃度になるように調整し、上記方法で 1 種類の色素を担持する光電変換素子を得た。

実施例 7、32、45、58、74、84 については表 11 に示す 2 種類の色素をそれぞれ  $1.5 \times 10^{-4}$  M になるように調整し、上記方法で 2 種類の色素を担持した光電変換素子を得た。

実施例 2、5、6、12、16-28、37、41、42、43、47、50、53、62、64、65、72、77、80 及び 81 については表 11 に示す色素 1 種類を用いて上記濃度になるように調整し、下記方法で 1 種類の色素を担持する光電変換素子を得た。上記多孔質基板を用い、半導体電極の酸化チタン薄膜部分に 0.2 M 四塩化チタン水溶液を滴下し、室温にて 24 時間静置後、水洗し、再度  $450^\circ\text{C}$  にて 30 分焼成して四塩化チタン処理半導体薄膜電極を得た。得られた半導体薄膜電極を用いて色素を上記と同様にして担持した。

実施例 4、11、13、31、48、51、55、61、63、68、73、76 及び 78 については表 11 に示す色素 1 種類を用い、色素の担持時に包摂化合物としてコール酸を  $3 \times 10^{-2} \text{M}$  となるように加えて上記の色素溶液を調製し、半導体薄膜に担持して、コール酸処理色素増感半導体薄膜を得た。

実施例 36 については表 11 に示す色素 1 種類を用い、色素の担持時に包摂化合物としてコール酸を  $3 \times 10^{-2} \text{M}$  となるように加えて上記の色素溶液を調製し、上記四塩化チタン処理の半導体薄膜に担持して、四塩化チタン及びコール酸処理色素増感半導体薄膜を得た。

実施例 8、14、15、33、46 及び 66 については表 11 に示す 2 種類の色素をそれぞれ  $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$  なるように調整し、上記四塩化チタン処理の半導体薄膜に 2 種類の色素を担持して、四塩化チタン処理色素増感半導体薄膜を得た。

短絡電流、解放電圧、変換効率の測定は以下のようにして行った。

上記で得られた色素増感半導体薄膜を挟むように表面を白金でスパッタされた導電性ガラスを固定してその空隙に電解質を含む溶液（電解液）を注入した。この電解液は 2 種類用意した。

実施例 7、9、14、29、32、45、58、59、66、74、75-78、83 及び 84 は 3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素／ヨウ化リチウム／1、2-ジメチルー3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド／トープチルピリジンそれぞれ  $0.1 \text{M} / 0.1 \text{M} / 0.6 \text{M} / 1 \text{M}$  になるように溶解し調製した電解液 A を使用した。実施例 1-6、8、10-13、15-28、30、31、33-44、46-57、59、60-65、67-73、79-81 及び 82 はエチレンカーボネートとアセトニトリルの 6 対 4 の溶液にヨウ素／テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイドを  $0.02 \text{M} / 0.5 \text{M}$  になるように溶解して調製した電解液 B を使用した。

測定する電池の大きさは実行部分を  $0.25 \text{cm}^2$  とした。光源は  $500 \text{W}$  キセノンランプを用いて、AM1.5 フィルターを通して  $100 \text{mW/cm}^2$  とした。短絡電流、解放電圧、変換効率はポテンシオ・ガルバノスタットを用いて測定し



た。

### 比較例

比較例 1 は下記の Ru 錯体色素 (731) をそれぞれ用いて、上記実施例 1 と同様にして光電変換素子を得た。比較例 2 はメチン系色素 (732) を用いて上記実施例 2 と同様にして光電変換素子を得た。短絡電流、解放電圧、変換効率の測定は比較例 1 については実施例 7 と同様に行い、比較例 2 については実施例 1 と同様に行った。

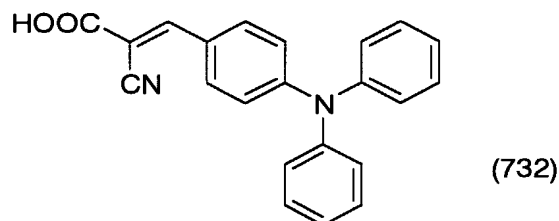
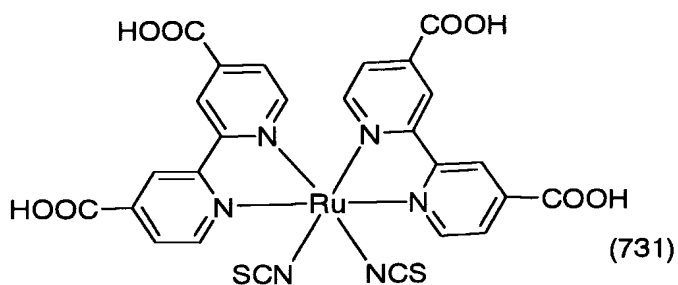


表 1 1

実施 例	化合物 番号	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	解放電圧 (V)	変換効率 (%)	薄膜の TiCl <sub>4</sub> 処理	コール酸 処理	電解液
1	1	6.7	0.64	2.5	未処理	未処理	B
2	1	7.0	0.70	2.8	処理	未処理	B
3	35	7.5	0.55	2.0	未処理	未処理	B
4	35	6.4	0.57	2.0	未処理	処理	B

5	35	6.3	0.57	1.9	处理	未处理	B
6	36	5.7	0.49	1.2	处理	未处理	B
7	1+731	14.0	0.70	5.1	未处理	未处理	A
8	35+732	7.7	0.57	2.2	处理	未处理	B
9	100	0.48	0.55	0.2	未处理	未处理	A
10	100	1.78	0.53	0.7	未处理	未处理	B
11	100	1.89	0.53	0.7	未处理	处理	B
12	100	2.05	0.55	0.8	处理	未处理	B
13	103	0.65	0.43	0.3	未处理	处理	B
14	100+731	10.8	0.63	4.8	处理	未处理	A
15	100+732	7.3	0.61	2.2	处理	未处理	B
16	199	8.1	0.56	2.5	处理	未处理	B
17	200	8.9	0.55	2.5	处理	未处理	B
18	207	8.0	0.53	2.1	处理	未处理	B
19	210	8.3	0.50	1.7	处理	未处理	B
20	213	1.8	0.47	0.5	处理	未处理	B
21	225	8.1	0.51	2.1	处理	未处理	B
22	234	2.8	0.41	0.7	处理	未处理	B
23	257	8.5	0.49	2.0	处理	未处理	B
24	260	4.8	0.53	1.4	处理	未处理	B
25	268	2.5	0.57	0.9	处理	未处理	B
26	270	6.9	0.52	1.9	处理	未处理	B
27	274	4.6	0.50	1.3	处理	未处理	B
28	203	9.9	0.53	2.3	处理	未处理	B
29	199	3.4	0.55	0.6	未处理	未处理	A
30	199	7.4	0.55	2.3	未处理	未处理	B
31	199	5.1	0.53	1.3	未处理	处理	B
32	199+731	11.9	0.69	4.7	未处理	未处理	A
33	199+732	5.4	0.57	1.8	处理	未处理	B

34	295	6.9	0.49	1.7	未処理	未処理	B
35	312	10.8	0.54	2.5	未処理	未処理	B
36	331	6.2	0.38	1.3	処理	処理	B
37	333	5.8	0.44	1.4	処理	未処理	B
38	296	8.4	0.46	1.8	未処理	未処理	B
39	363	7.6	0.40	1.5	未処理	未処理	B
40	357	9.0	0.43	2.1	未処理	未処理	B
41	362	5.0	0.41	1.0	処理	未処理	B
42	364	3.1	0.34	0.5	処理	未処理	B
43	371	5.2	0.47	1.3	処理	未処理	B
44	373	8.3	0.33	1.6	未処理	未処理	B
45	333+731	11.2	0.71	4.7	未処理	未処理	A
46	333+732	5.6	0.56	2.4	処理	未処理	B
47	402	5.6	0.48	1.6	処理	未処理	B
48	406	4.9	0.40	1.1	未処理	処理	B
49	408	6.1	0.42	1.4	未処理	未処理	B
50	408	6.1	0.43	1.5	処理	未処理	B
51	408	6.3	0.44	1.6	未処理	処理	B
52	409	6.9	0.47	1.6	未処理	未処理	B
53	409	6.6	0.49	1.9	処理	未処理	B
54	411	8.4	0.50	2.4	未処理	未処理	B
55	451	6.2	0.49	1.7	未処理	処理	B
56	458	2.5	0.52	0.8	未処理	未処理	B
57	476	4.0	0.60	1.5	未処理	未処理	B
58	458+731	11.6	0.70	4.8	未処理	未処理	A
59	497	4.8	0.54	1.7	未処理	未処理	A
60	497	12.3	0.49	3.1	未処理	未処理	B
61	497	10.5	0.51	2.7	未処理	処理	B
62	497	11.3	0.53	2.8	処理	未処理	B

63	431	9.3	0.44	1.9	未処理	処理	B
64	484	6.4	0.45	1.6	処理	未処理	B
65	523	2.2	0.49	0.7	処理	未処理	B
66	497+731	10.5	0.64	4.7	処理	未処理	A
67	526	6.4	0.64	2.4	未処理	未処理	B
68	526	6.4	0.67	2.5	未処理	処理	B
69	579	4.4	0.59	1.7	未処理	未処理	B
70	580	4.0	0.57	1.5	未処理	未処理	B
71	581	7.3	0.54	2.3	未処理	未処理	B
72	581	8.8	0.56	2.9	処理	未処理	B
73	587	5.9	0.48	1.5	未処理	処理	B
74	579+731	11.8	0.71	5.0	未処理	未処理	A
75	601	5.4	0.56	1.7	未処理	未処理	A
76	601	5.4	0.58	1.9	未処理	処理	A
77	601	4.8	0.60	1.6	処理	未処理	A
78	601	5.4	0.59	1.8	処理	処理	A
79	675	7.0	0.36	1.2	未処理	未処理	B
80	722	1.8	0.59	0.6	処理	未処理	B
81	723	4.7	0.51	1.2	処理	未処理	B
82	727	6.8	0.37	1.1	未処理	未処理	B
83	548	5.2	0.55	1.6	未処理	未処理	A
84	601+731	10.8	0.72	4.6	未処理	未処理	A

## 比較例

1	731	11.0	0.71	4.5	未処理	未処理	A
2	732	5.2	0.57	1.6	処理	未処理	B

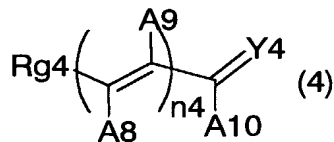
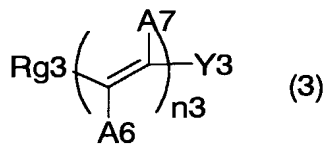
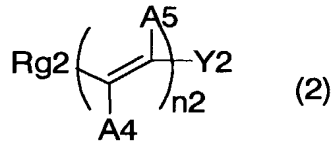
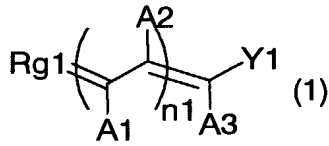
## 産業上の利用可能性

本発明の色素増感光電変換素子において、特定の部分構造を有するメチン系色

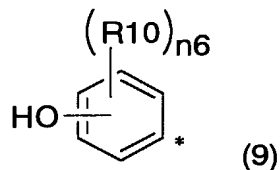
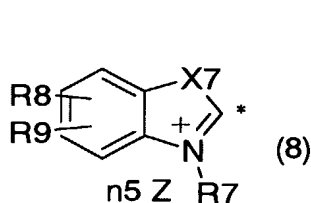
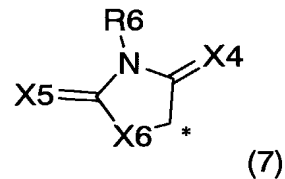
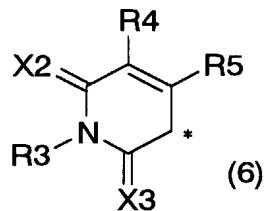
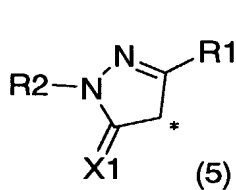
素を用いることにより、変換効率が高く安定性の高い太陽電池を提供する事が出来た。さらに２種以上の色素の併用により増感された酸化物半導体微粒子を用いることで、変換効率の向上が見られた。

## 請求の範囲

1. 一般式(1)～(4)で表されるメチン系の色素により増感された酸化物半導体微細物を用いることを特徴とする光電変換素子。



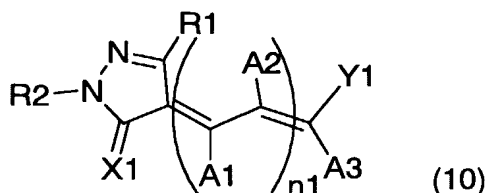
{式中、Rg1は下記(5)～(7)、Rg2は下記(8)、Rg3およびRg4は下記(9)の構造で表わされ、各々の\*はメチン基と結合する位置を示す。}



A1～A10はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn1～n4が2以上でA1～A10が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA1～A10は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。X1～X6はそれぞれ独立に酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または—NR''—をあらわし、X7は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、—CRR'—基、—CR=CR'—基または—N

R''-基をあらわす（式中R、R' およびR'' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す）。Y1 およびY2 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、Y3 はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわし、Y4 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R1、R4、R5 は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。R2、R3、R6 およびR7 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。また式（8）の基においてはR7 が存在せず窒素原子が4級化されていなくてもよい。R8 はカルボキシル基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基をあらわす。R9 は水素原子または置換基を表す。R10 はカルボキシル基またはヒドロキシル基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。n1、n4 は0～4の整数を示し、n2、n3 は1～4の整数を示し、n5 は0、1/2または1の数を示し、n6 は1～3の整数をあらわす。Zは対イオンをあらわす。}

2. 色素が下記式（10）で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光電変換素子。

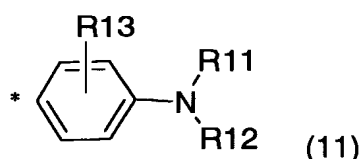


{式中、A1、A2 およびA3 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、

水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また  $n_1$  が 2 以上で  $A_1$  および  $A_2$  が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の  $A_1$ 、 $A_2$  および  $A_3$  のうちの 2 者は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。 $X_1$  は酸素原子、イオウ原子またはセレン原子または  $-NR''$  をあらわす（式中  $R''$  は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す）。

$Y_1$  は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。 $R_1$  は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。 $R_2$  は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。 $n_1$  は 0～4 の整数をあらわす}

3. 一般式 (10) の置換基  $Y_1$  が下記一般式 (11) で示されることを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の光電変換素子。



(式中、 $R_{13}$  は置換基をあらわし、複数個あっても良く、複数個存在するときは同じでも異なってもよく、互いに連結してまたは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  と置換されていてもよい環を形成してもよい。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  はそれぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。\*はメチン基と結合する位置を示す。)

4. 一般式 (10) の  $R_1$  がカルボキシ基であることを特徴とする請求の範囲

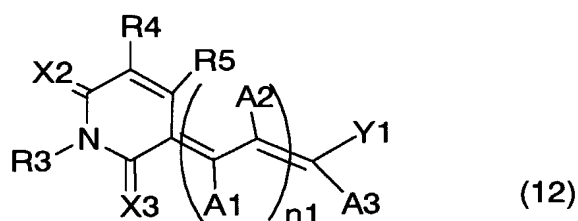


第 2 乃至 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

5. 一般式 (10) の R<sub>2</sub> がカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基を有する芳香族炭化水素残基であることを特徴とする請求の範囲第 2 乃至 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

6. 一般式 (10) の n<sub>1</sub> が 0 ~ 3 で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

7. 色素が下記式 (12) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光電変換素子。



{式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn<sub>1</sub>が2以上でA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>およびA<sub>3</sub>のうちの2者は結合して置換されていてもよい環を形成してもよい。X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は酸素原子、イオウ原子またはセレン原子またはNR''をあらわす。(式中R''は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。Y<sub>1</sub>は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R<sub>3</sub>は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素原子、シアノ基、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基またはカルボキシル基、カルボンアミド

基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基をあらわす。n 1は0～4の整数をあらわす。}

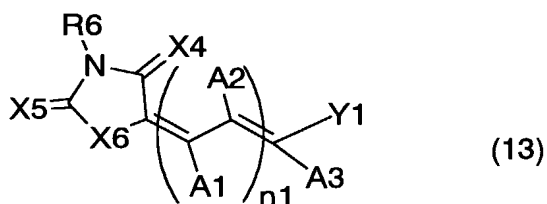
8. 一般式(12)の置換基Y1が一般式(11)で示されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の光電変換素子。

9. 一般式(12)のR3がカルボキシル置換の脂肪族炭化水素残基、カルボキシル置換の芳香族炭化水素残基で表されることを特徴とする請求の範囲第7乃至8のいずれか一項に記載の光電変換素子。

10. 一般式(12)のR4がシアノ基、またはカルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基などの置換カルボニル基で表されることを特徴とする請求の範囲第7乃至9のいずれか一項に記載の光電変換素子。

11. 一般式(12)のn1が0～3で表されることを特徴とする請求の範囲第7乃至10のいずれか一項に記載の光電変換素子。

12. 色素が下記式(13)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光電変換素子。



{式中、A1、A2およびA3はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。またn1が2以上でA1およびA2が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数のA1、A2およびA3のうちの2者は結合して置換されていてもよい環を形成してもよい。X4、X5およびX6は酸素原子、イオウ原子、セレン原子またはNR''をあらわす。(式中R''は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す)。Y1は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されて

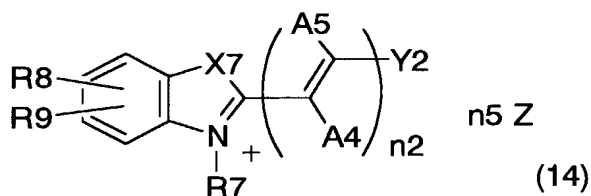
いてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 6 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。n 1 は 0 ～ 4 の整数を示す。}

1 3. 一般式 (1 3) の置換基 Y 1 が一般式 (1 1) で示されることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項に記載の光電変換素子。

1 4. 一般式 (1 3) の R 6 がカルボキシル基を有する脂肪族炭化水素残基またはカルボキシル基を有する芳香族炭化水素残基で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 2 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

1 5. 一般式 (1 3) の n 1 が 0 ～ 3 で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 2 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

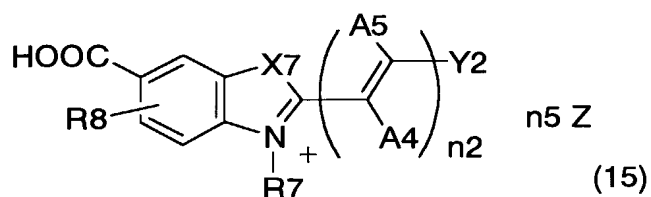
1 6. 色素が下記式 (1 4) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光電変換素子。



{式中、A 4 および A 5 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また n 2 が 2 以上で A 4 および A 5 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 4 および A 5 は結合して置換されていてもよい環を形成してもよい。X 7 は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-C R R'$  基、 $-C R = C R'$  基または  $-N R''$  基をあらわす (式中 R および R' はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。R'' は水素原子または置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基を示す。)。Y 2 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 7 は水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素

残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基または置換されていてもよい複素環残基をあらわす。または R 7 が存在せず窒素原子が 4 級化されていなくてもよい。R 8 は水素原子または置換基を表す。R 9 はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。n 2 は 1～4 の整数を示す。n 5 は 0、1/2 または 1 の数を示す。Z は対イオンをあらわす。}

17. 色素が下記式 (15) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 および 16 に記載の光電変換素子。



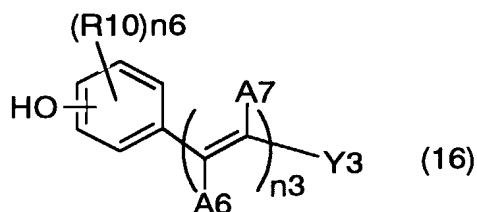
(式中、A 4、A 5、n 2、n 5、X 7、Y 2、Z および R 7、R 8 は一般式 (16) と同様である。)

18. 一般式 (14) および (15) の置換基 Y 2 が一般式 (11) で示されることを特徴とする請求の範囲第 16 乃至 17 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

19. 一般式 (14) および (15) の n 2 が 1～3 で表されることを特徴とする請求の範囲第 16 乃至 18 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

20. 一般式 (14) および (15) の対イオン Z がハロゲン原子であることを特徴とする請求の範囲第 16 乃至 19 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

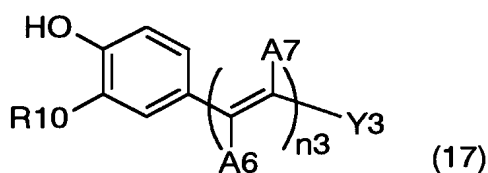
21. 色素が下記式 (16) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光電変換素子。



(式中、A 6 および A 7 ははそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、水

素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また  $n_3$  が 2 以上で A 6 および A 7 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 6 および A 7 は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。Y 3 はシアノ基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。R 10 はカルボキシル基またはヒドロキシル基をあらわし、複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $n_3$  は 1～4 の整数を示す。)

22. 色素が下記式 (17) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 および 21 項に記載の光電変換素子。

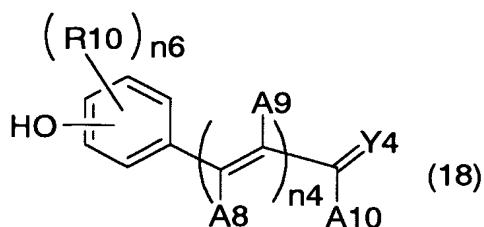


(式中、A 6、A 7、 $n_3$ 、Y 3 および R 10 は一般式 (16) と同様である。)

23. 一般式 (16) および (17) の Y 3 が置換基されていてもよい複素環残基であることを特徴とする請求の範囲第 21 乃至 22 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

24. 一般式 (16) および (17) の  $n_3$  が 1～3 で表されることを特徴とする請求の範囲第 21 乃至 23 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

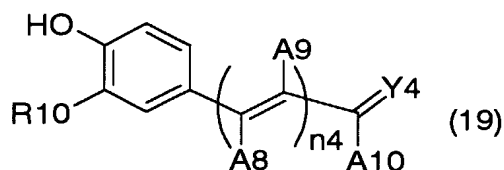
25. 色素が下記式 (18) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光電変換素子。



(式中、A 8～A 10 はそれぞれ独立に置換されていてもよい脂肪族炭化水素残基、置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基)

基、置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基またはアシル基をあらわす。また  $n_4$  が 2 以上で A 8 および A 9 が複数存在する場合にはそれぞれ互いに独立に同じ又は異なってもよい。また同一分子中に存在する複数の A 8 ~ A 10 は結合して置換されてもよい環を形成してもよい。Y 4 は置換されていてもよい芳香族炭化水素残基、置換されていてもよい複素環残基または置換されていてもよい有機金属錯体残基をあらわす。 $n_4$  は 0 ~ 4 の整数を示す。)

26. 色素が下記式 (19) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 および 25 項に記載の光電変換素子。



(式中、A 8、A 9、A 10、 $n_4$ 、Y 4 および R 10 は一般式 (18) と同様である。)

27. 一般式 (18) および (19) の Y 4 が置換基されていてもよい複素環残基であることを特徴とする請求の範囲第 25 乃至 26 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

28. 一般式 (18) および (19) の  $n_4$  が 0 ~ 2 で表されることを特徴とする請求の範囲第 25 乃至 27 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

29. (i) 一般式 (1) ~ (4) で表されるメチン系の色素の少なくとも 1 種と (ii) 上記一般式 (1) ~ (4) 以外の、金属錯体色素および有機色素からなる群から選ばれる色素の少なくとも 1 種との併用により増感された酸化物半導体微細物を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至 28 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

30. 酸化物半導体微細物が二酸化チタンを必須成分として含有する請求の範囲第 1 乃至 29 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

31. 酸化物半導体微細物に包摂化合物の存在下、色素を担持させた請求の範囲第 1 乃至 30 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

32. 請求の範囲第1乃至31項のいずれか1項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池。

33. 請求の範囲第1乃至28項に記載の一般式(1)～(19)で表されるメチン系の色素により増感された酸化物半導体微細物。

34. 酸化物半導体微細物の薄膜に色素を担持させて得られる請求の範囲第1乃至33項のいずれか1項に記載の光電変換素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06833

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-195569 A (Toshiba Corp.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims; Par. No. [0052] (Family: none)	1, 16, 19, 29, 30, 32-34 3, 4, 8, 9, 13, 14, 17, 21-28, 31
X	JP 48-3115 B1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 29 January, 1973 (29.01.73), Claims (Family: none)	1, 16, 18, 20
X	JP 2001-42524 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims; Par. No. [0050] (Family: none)	1, 12, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2002 (02.09.02)

Date of mailing of the international search report  
17 September, 2002 (17.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06833

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-64529 A (Konica Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; Par. Nos. [0085], [0090] (Family: none)	1, 2, 6, 7, 10, 11
X	EP 566077 A2 (Eastman Kodak Co.), 20 October, 1993 (20.10.93), Page 10, lines 25 to 31 & JP 6-19075 A & US 5395744 A	1, 2, 5, 6
X	EP 566081 A2 (Eastman Kodak Co.), 20 October, 1993 (20.10.93), Page 10, lines 25 to 31 & JP 6-43605 A & US 5275929 A	1, 2, 5, 6
X	EP 566082 A2 (Eastman Kodak Co.), 20 October, 1993 (20.10.93), Page 11, lines 15 to 22 & JP 6-19074 A & US 5308747 A	1, 2, 5, 6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04, C09K3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-195569 A (株式会社東芝) 2000. 07. 14, 【特許請求の範囲】、【0052】 (ファミリーなし)	1, 16, 19, 29, 30, 32-34
A		3, 4, 8, 9, 13, 14, 17, 21-28, 31
X	J P 48-3115 B1 (日本化薬株式会社) 1973. 01. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 16, 18, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 02

国際調査報告の発送日

17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-42524 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.02.16, 【特許請求の範囲】, 【0050】 (ファミリーなし)	1, 12, 15
X	J P 2001-64529 A (コニカ株式会社) 2001.03.13, 【特許請求の範囲】, 【0085】, 【0090】 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7, 10, 11
X	EP 566077 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1993.10.20 page10 line25-31 & J P 6-19075 A & US 5395744 A	1, 2, 5, 6
X	EP 566081 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1993.10.20 page10 line25-31 & J P 6-43605 A & US 5275929 A	1, 2, 5, 6
X	EP 566082 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1993.10.20 page11 line15-22 & J P 6-19074 A & US 5308747 A	1, 2, 5, 6